Rok VI. maj — czerwiec 1948 Nr 5—6

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Polskiego Towarzystwa Chemicznego
oraz
Instytutu Przemysłu Chemicznego

miesięcznik

Treść numeru:

Z zasiłku Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

Redakcja
i Administracja

Gliwice
Politechnika

CENA NINIEJSZEGO ZESZYTU 200 ZŁ.

„PRZEGLĄD CHEMICZNY"

REVUE CHIMIQUE MENSUELLE

organe

de l'Association des Ingénieurs et Techniciens
de l'Industrie Chimique en Pologne,
de la Société Chimique de Pologne,
et
de l'Institut de l'Industrie Chimique

Année VI **Mai — Juin 1948** **№ 5—6**

TABLE DES MATIÈRES

Rédaction: GLIWICE, Ecole Polytechnique Silésienne
Haute Silésie, P o l o g n e.

Rok VI. maj — czerwiec 1948 Nr 5–6

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Polskiego Towarzystwa Chemicznego

oraz

Instytutu Przemysłu Chemicznego

Mgr **ZDZISŁAW KASZUBA**.

O chlorowaniu metanu chlorem

La chloruration du méthane.

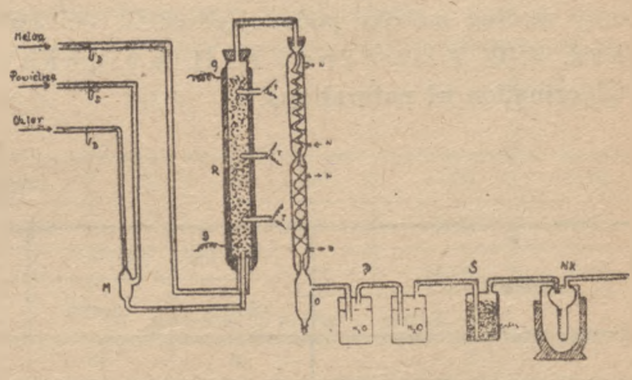
W związku z artykułem mgr E. Treszczanowicza i dr inż. Stan. Bykowskiego „Otrzymywanie chlorku metylenu" *), uważam za słuszne uzupełnić wyniki uzyskane w Chemicznym Instytucie Badawczym w roku 1938 rezultatami prac prowadzonych w Laboratorium Badawczym PFZA Mościce w latach późniejszych. Zagadnienie powyższe jest szczególnie aktualne w PFZA w Mościcach ze względu na surowce, jakimi zakład dysponuje tj. metan i chlor.

I. Prace laboratoryjne.

Badania laboratoryjne nad chlorowaniem metanu prowadzono w kierunku znalezienia odpowiedniego katalizatora, optymalnego stężenia chloru, najlepszej temperatury reakcji, sposobu odbierania produktu, oraz wpływu powietrza na przebieg chlorowania (możliwość wykorzystania chloru „surowego" — wprost z elektrolizy).

Prace laboratoryjne prowadzono w aparatach dwu typów, przedstawionych schematycznie na rys. 1 i 2, z których pierwszy służył do oznaczenia parametrów wyżej podanych. zaś drugi dawał możliwości zaprojektowania aparatury większej z obiegiem zamkniętym gazów.

Gazy doprowadzane do reakcji mierzono dyszami po czym przez palnik doprowadzano do pieca rurowego wykonanego ze szkła „Duran", wypełnionego katalizatorem. Gazy poreakcyjne przeprowadzano z kolei przez chłodnicę wodną, w której wykraplał się czterochlorek węgla, wyłapywano chlorowodór w płuczkach z wodą, oraz roztworem NaOH, usuwano wilgoć w osuszce z $CaCl_2$, po czym wykraplano w 2 odbieralnikach (pierwszym chłodzonym lodem i $NaNO_3$ do —15^0, oraz



Rys. 1

Schemat aparatu do otrzymywania chloropochodnych metanu:

D — dysze pomiaru przepływu gazów, *M* — mieszalnik chloru i powietrza, *R* — reaktor (ϕ 55 mm. długość 1000 mm, z grzejką elektr. *G*, — izolowana azbestem), *T* — termoelementy, *W* — woda chłodząca, *O* — odbiornik wyższych chloropochodnych (CCl_4, $CHCl_3$), *P* — płuczki (absorpcja HCl), *S* — suszenie ($CaCl_2$). *Wk* — wykraplacz niższych chloropochodnych.

*) Przemysł Chem 1947 nr 11.

drugim kalibrowanym, zanurzonym w naczyniu z ciekłym powietrzem). W ostatnim odbieralniku wykraplał się także metan.

Po ukończeniu doświadczenia metan odpędzano przez powolne podnoszenie temperatury, gazy wylotowe spalano. Po zgaśnięciu płomienia zawartość wymrażacza szybko topiono i na podziałce odczytywano zawartość naczynia. Chlorek metylu oznaczano z ilości ulatniającej się części mieszaniny skroplonej; resztę chloropochodnych — przez frakcjonowaną destylację.

Tablica I.

Katalizator	Skład wagowy w %			wydajność na chlor w %
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	
Zn	24.87	61.37	13.76	68.70
Zn + Pb	35.50	49.32	15.18	68.90
Zn + Pb + Cu	11.65	46.13	42.22	13.71

Każde doświadczenie prowadzono przez 4 godziny i powtarzano trzykrotnie dla uzyskania średnich wyników; wydajność procesu obliczano na wprowadzony chlor, którego nie znajdowano w gazach poreakcyjnych. Brakującą w odniesieniu do wprowadzonego chloru część produktu przeliczano na straty.

Z badanych katalizatorów: cynkowych, miedzianych, chromowych, manganowych, ołowiowych, oraz ich kombinacyj, najlepszym okazał się katalizator ołowiowo-sodowy na pumeksie sporządzony według metody podanej przez G. W. Jonesa, V. O. Allisiona i M. H. Meighana („Chlorination of natural gas").

Na katalizatorze cynkowym reakcja zachodziła w temp. 200—250°; maksymalna wydajność na chlor wynosiła 68,7%; katalizator ulegał bardzo łatwo zatruciu przy dodatku niewielkich ilości powietrza. Zarówno katalizator cynkowy jak i cynkowo-ołowiany wykazywały bardzo krótki okres aktywności (około 30 godzin pracy). Chrom jako kontakt dawał już w temperaturze 200° sadzę, przy czym wydajność chlorowania była bardzo niska. Podobnie zachowywała się miedź, przy czym okres pracy katalizatora był krótki. Również mangan do 300° nie wykazywał aktywności, zaś w temperaturach wyższych powodował powstawanie sadzy.

Niektóre wyniki uzyskane na próbnych katalizatorach zestawiłem w tabl. 1.:

Najlepszą wydajność otrzymano na katalizatorze przygotowanym w sposób następujący: 2 *l* drobnoziarnistego pumeksu o średnicy ziaren ok. 5 mm wsypywano do wrzącego roztworu 5%-go octanu ołowiu i gotowano przez 5 minut. Po odsączeniu, gotuje się pumeks w 5% roztworze NaOH, sączy ponownie i suszy w 115° przez 12 godzin. Katalizator ten stosowano do dalszych prac badawczych.

Wpływ stężenia chloru na chlorowanie metanu w temperaturze reakcji 300° ilustruje tab. 2.

Jak wynika z powyższego zestawienia, stężenie chloru sprzyja tworzeniu się wyższych chloropochodnych, co było zresztą do przewidzenia. Ponadto, najbardziej równomiernie utrzymywała się temperatura przy stosunku chloru do metanu 1 : 6. (ciepło reakcji utrzymywało równo temperaturę pieca).

Wpływ temperatury na chlorowanie metanu, przy stosunku chloru do metanu 1 : 6 podany jest w tabl. 3.

Spadek temperatury poniżej 225° powodował duże zwolnienie reakcji, tak że przy podanym stosowanym przepływie gazów 42,5% chloru nie wchodziło w reakcję. Zdecydowano zatem prowadzić dalsze doświadczenia w temperaturze 275—300°.

Tablica 2.

Doświadczenie	Przepływ 1 godz.		% wydajności w przeliczeniu na wprowadzony Cl_2				
	chlor	metan	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	straty
1	10	40	30.52	19.99	25.47	14.78	9 27
2	10	50	48.99	19.90	15.68	10.45	4.98
3	10	60	54.10	20.77	12.02	8 56	4.55
4	10	70	54.41	23.26	11.03	5.68	5.62
5	10	80	51.41	25.81	9.95	6.54	6.28

Dla stwierdzenia zużycia katalizatora przy dłuższej pracy, porównano aktywność świeżo sporządzonego, oraz po pracy 150 godzin. Katalizator po dłuższym okresie pracy nie wykazuje

Tablica 3.

Skład produktów w % %.

Produkt:	225°	250°	275°	300°	325°	350°
CH_3Cl	33.03	31.56	34 97	46.42	44.03	48.06
CH_2Cl_2	27.71	19.50	27.40	22.16	22.82	24.79
$CHCl_3$	8.35	9.22	16.45	10.66	13.58	13.96
CCl_4	22.03	31.21	19.06	11.26	11.42	9.31
Straty	8.88	8.51	2.12	9.50	8.15	3.88

zmian wydajności, a zmiana składu produktów idzie w kierunku wzrostu zawartości cięższych chloropochodnych (tabl. 4).

Tablica 4.

Skład % otrzymanego produktu z różnych okresów pracy katalizatora.

Katalizator	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	Straty
świeży	54.10	20.77	12.02	3.46	8.56
po 150 godz. pracy	46.42	22.16	10 66	11.26	9.50

Dalszym ważnym elementem wartości katalizatora jest możliwość jego obciążania. Wyniki tych doświadczeń zestawiono w tab. 5.

Ponieważ istnieją możliwości pokrycia sadzą katalizatora przy pracy w temperaturach wyższych (przegrzania), przeprowadzono próby jego regeneracji. Pokryty sadzą katalizator regenerowano przez wypalenie powietrzem w temp. 400° przy stopniowym zwiększaniu zawartości tlenu. Zregenerowany katalizator pracował dobrze, jak to wynika z zestawienia w tab. 6.

Ostatnim wreszcie zagadnieniem było opracowanie sposobu odbioru chloropochodnych metanu, przy czym wzięto pod uwagę: a) pochłanianie w CCl_4, $CH_3 \cdot COOH$, CH_3OH, b) adsorpcję na węglu aktywnym, c) wymrażanie. Pochłanianie w cieczach nie dało pożądanego rezultatu, gdyż przy szybkim przepływie gazy porywają dużo absorbenta. Adsorpcja na węglu aktywnym prowadzona przy stosunku chloropochodnych do me-

Tablica 5.

% skład produktów przy zwiększaniu obciążenia katalizatora.

przepływ	l/godz. chlor	l/godz. metan	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	Straty
normalny	10	60	46.42	22.16	10.66	11.26	9.50
2-krotny	20	120	48.03	27.72	12.91	9.45	1.89
3-krotny	30	180	40.93	24.61	17.31	14.06	3.10
4-krotny	40	240	nie destylow. z powodu dużych strat				

Zwiększanie szybkości przepływu gazów miało niewielki wpływ na skład produktów, natomiast powoduje przesuwanie się czoła reakcji do góry, — np. przy czterokrotnym zwiększeniu szybkości reakcja zachodziła około 50 cm powyżej palnika.

tanu równym 1 : 6 wykazała, że w ciągu 40 minut 1 g węgla aktywnego pochłania 0,56 g chloropochodnych. Regeneracja węgla przegrzaną parą wodną w ciągu 3-ch godzin dała 100% wydajności.

Najkorzystniejszym okazało się wymrażanie

Tabela 6.

Zdolność produkcyjna regenerowanego katalizatora.

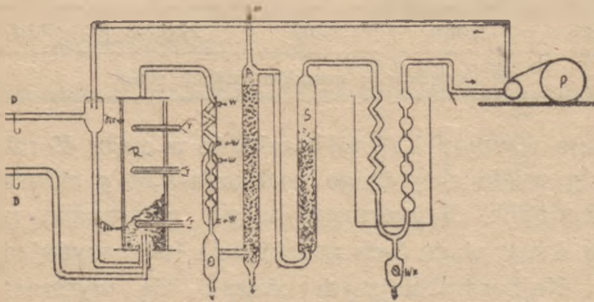
katalizator	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	Straty
nowy	46.42	22.16	10.66	11.25	9.50
regenerowany	42.74	25.19	15.67	15.08	1.32

chloroproduktów, przy czym ze względu na wilgoć (gazy po absorpcji HCl w wodzie) konieczne są dwa wymrażacze, z których pierwszy pracuje w temperaturze — 1° (wykraplając 90% produktu), drugi — w — 5°.

Aby wyjaśnić możliwość stosowania do procesu chloru elektrolitycznego (surowego), zawierającego pewien procent powietrza, przeprowadzono próbę chlorowania metanu chlorem z dodatkiem 10% powietrza. Zawartość powietrza w mieszance gazowej powodowała gwałtowny wzrost temperatury nad palnikiem, — zatem chlor techniczny nie nadawał się do chlorowania.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń ustalono, że najkorzystniejszymi są następujące warunki pracy: stosowanie katalizatora ołowiano-sodowego osadzonego na pumeksie, stosunek chloru do metanu w mieszance gazowej odpowiadający 1 : 6, temperatura reakcji 300°, odbiór produktów drogą wymrażania.

Przejście do prób w skali półtechnicznej poprzedziły doświadczenia laboratoryjne przy zastosowaniu obiegu gazów. Schemat urządzenia ilustruje rys. 2.



Rys. 2

Schemat urządzenia do chlorowania metanu chlorem w sposób ciągły z obiegiem gazów.

D — dysze pomiaru przepływów, *R* — reaktor, *T* — pomiar temperatury, *W* — woda, *O* — odbieralnik produktów, *A* — absorpcja HCl, *S* — suszenie, *Wk* — wykraplacz, *P* — pompka,

Praca na aparaturze z cyrkulacją gazów nie stwarzała poza korozją pompy, specjalnych trudności. W warunkach w jakich pracowano zrezygnowano z odbierania chlorku etylu. Skład otrzymywanej mieszanki z różnych okresów podaje tab. 7.

Chlorowanie prowadzono w temp. 300°, oraz przy stosunku chloru do gazów obiegowych równym 1 : 6.

Tablica 7.

Skład produktu przy zamkniętym obiegu gazów.

Okres pracy	Skład % otrzymanej produkcji			Skład % na wprowadzony chlor		
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Po 3 godz. pracy	46.60	41.20	12.20	39.65	41.95	18.40
Po 50 godz. pracy	46.37	51 30	2.33	41.89	55.32	2.79
Po 100 godz. pracy	44 95	35.56	19.49	39.70	37.53	22.77

II Chlorowanie metanu na skalę półtechniczną.

Opierając się na wynikach prac w skali laboratoryjnej, opracowano aparaturę większą, półtechniczną, której schemat po uwzględnieniu zmian wprowadzonych w czasie pracy ilustruje rys. 3. Na aparaturze tej obliczonej na zużycie 7,25 kg chloru na godzinę pracowano przez rok z przerwami dla przeprowadzenia koniecznych zmian.

W całości aparatury półtechnicznej dadzą się wyodrębnić 4 elementy główne tj.: 1) stacja surowcowa, 2) reaktor, 3) absorpcja chlorowodoru, oraz 4) odbieralniki produktu.

1. Chlor do mieszalnika gazów, doprowadzono z beczki z chlorem ciekłym przez parownik podgrzewany kondensatem, dwie beczki wyrównawcze ciśnienia i kryzę. Dla chloru używano wentyli Hoffera. Wentyle te i rurociągi miedzy beczkami ulegały dość często przytkaniu. Przemywano je gorącą wodą i suszono chlorem.

Metanu używano zarówno do podgrzewania reaktora (przepuszczając go przez podgrzewacz), jak i do chlorowania. Ze względu na niskie ciśnienie gazu wprowadzano go przez pompę cyrkulacyjną.

Woda, ani pitna, ani ruchowa, nie miały stałego ciśnienia, musiano przeto zainstalować specjalną pompę („Lech") ze zbiornikiem wodnym.

2. Podgrzewanie pieca metanem do 350° trwało ok. 3 godz. Przy stosowaniu wymiennika cieplnego temperatury rozkładały się równomiernie. Po zastosowaniu katalizatora rozcieńczonego, tempe-

raturę pożądaną posiadały tylko dolne warstwy konwertera.

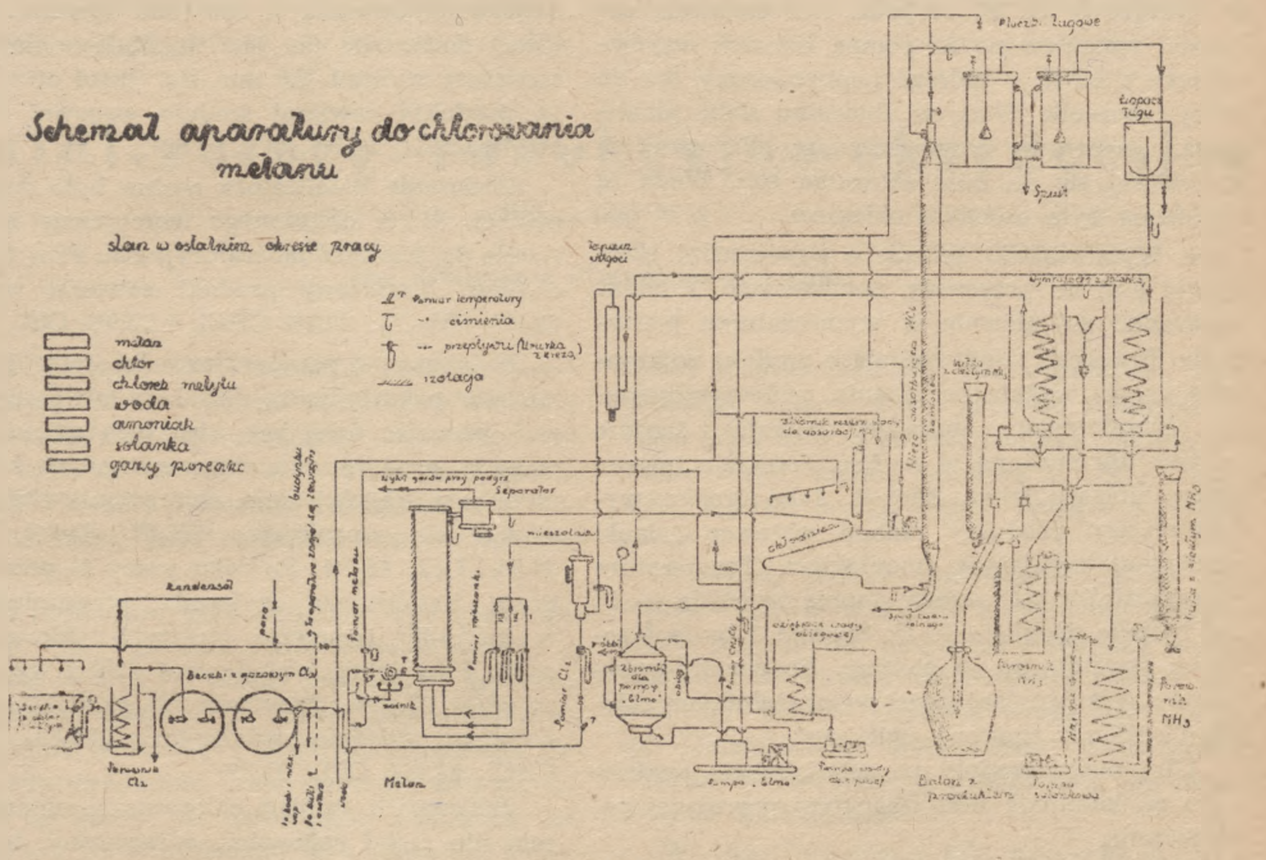
Mieszalnik gazów tworzyła rura żelazna ∅ 100 mm, długości 400 mm, wypełniona drobnymi pierścieniami Raschiga. Mieszalnik był zaopatrzony w bezpiecznik eksplozyjny 0,5 atm.

Konwerter żeliwny, średnicy 500 mm, o grubości ściany 4 mm, pojemności ok. 200 *l* katalizatora, był wyłożony wewnątrz blachą ołowianą, zewnątrz izolowany azbestem. W pierwszym

Pomiar temperatury odbywał się przy pomocy sondy termoelementowej, umieszczonej w środku pieca.

Pomiar przepływu gazów prowadzono na specjalnej stacji pomiarowej. Wszystkie manometry zaopatrzone były w separatory, zabezpieczające je przed zalaniem wykraplającymi się parami gazów obiegowych.

Separator żelazny, mający wyłapywać powstającą sadzę, ewentualnie sześciochloroetan, wyko-



Rys. 3

okresie pracy gazy doprowadzane były przez wymienniki cieplne (klosze szklane nałożone na rury doprowadzające gazy reakcyjne), później zastosowano katalizator rozcieńczony grafitem. Mieszanka katalizatora nie była równomiernie rozcieńczona. Dolne części (przy wlocie gazów) zawierały czysty katalizator, po czym rozcieńczenie równomiernie wzrastało, dochodząc w środkowej części do 3-krotnego nadmiaru katalizatora nad grafitem.

Stosowanie grafitu miało dwie ujemne strony: powodowało tworzenie czterochlorku węgla na graficie w razie przegrzania lokalnego i uniemożliwiało regenerację katalizatora. Tłuczony kwarc byłby zatem stosowniejszym środkiem rozcieńczającym.

Opór dla gazów w konwerterze wynosił 10 do 20 mm Hg.

nany w postaci skrzynki, nie spełniał należycie swego zadania i część zanieczyszczeń dostawała się do chłodnicy ołowianej.

Chłodnica ołowiana dla gazów poreakcyjnych średnicy ½ cala, długości 6 m, skrapiana zewnątrz wodą, schładzała gazy wystarczająco. Niemniej jednak na skutek wadliwego funkcjonowania separatora, oraz ostrych kolan łatwo ulegała przytkaniu.

3. Skruber kamionkowy średnicy 120 mm, wysokości 4,5 m, wypełniony porcelanowymi raschigami 25×25 mm, pracował bez zarzutu. Nie ulegał nigdy przytkaniu, nie powodował dużego ciśnienia i był łatwy do regulacji. Przy odbieraniu kwasu solnego o c. wł. 1,08 wyłapywał prawie wszystek chlorowodór, przy większym stężeniu kwasu trochę chlorowodoru przechodziło do płuczek. Poza skruberem umieszczone były dwie płuczki alkaliczne, każda o pojemności 50 *l* 15%

roztworu NaOH, z sitem o dużych oczkach, pod które wprowadzane były gazy poreakcyjne. Sita zanurzone były 150 mm pod powierzchnią płynu. Płuczki te wyłapywały resztki chlorowodoru. Zużycie ługu uzależnione było od pracy skrubera. ług wymieniano w okresach postoju aparatury.

Poza płuczkami umieszczony był łapacz ługu żelazny, wysokości 1 m, średnicy 150 mm, wypełniony pierścieniami Raschiga. Gazy z łapacza ługu prowadzone były na pompę kamionkową „Elmo" o wydajności ok. 20 m^3/godz. Dla usunięcia zaburzeń wmontowano za pompę zbiornik wyrównawczy z KNR, z którego poprowadzony był do pompy bocznik. Wodę w zbiorniku słabo alkalizowano, a co parę dni wymieniano, dla usunięcia zbierającej się na dnie zbiornika soli. Woda ta chłodzona była osobnym obiegiem.

4. Wymrażalniki żelazne o powierzchni chłodzącej 0,75 m^2 pracowały zadawalająco. Produkt wykraplał się głównie w wymrażalniku pierwszym. Rurociągi odprowadzające produkt wykroplony często ulegały przytkaniu zanieczyszczeniami pochodzącymi z aparatury (korozja) i średnio co trzy dni musiano je czyścić. Podobnie żelazne krany ulegały łatwo korozji. Jako środka wymrażającego produkty reakcji używano solanki oziębianej parującym amoniakiem. Temperatura wymrażalnika pierwszego stopnia wynosiła — 1^0, zaś stopnia drugiego — 5^0. Średnio 1 butla amoniaku starczała na ½ godziny. Po wmontowaniu pompy cyrkulacyjnej przed wymrażalnikiem chłodzenie solanki musiano zwiększyć.

Otrzymany produkt po zobojętnieniu rozdzielano na kolumnie rektyfikacyjnej pracującej periodycznie.

Praca w aparaturze półtechnicznej napotykała na poważne trudności głównie natury technicznej, o części których już wzmiankowałem w opisie tego urządzenia. Należy tu zaliczyć niskie ciśnienie metanu, nierównomierne ciśnienie wody, co spowodowało konieczność wmontowania dodatkowych pomp, komplikujących ruch i ulegających łatwo korozji. Zagadnieniem równie ważnym był brak odpowiedniego materiału konstrukcyjnego. Zamiast kamionki, której nie było, zastosowano przewody żelazne, ulegające poważnej korozji i powodujące przytkania aparatury.

Wreszcie zagadnienie zasadnicze: konstrukcja konwertora była za ciężka, jeśli chodzi o możliwości wpływu na przebieg reakcji. Przy łatwo zachodzącym tworzeniu się lokalnych ognisk reakcji, należy mieć możność szybkiego przeciwdziałania temu zjawisku, czego piec o wymienionej konstrukcji nie dawał. Przy stosowaniu wymienników cieplnych proces szedł bardzo dobrze, temperatury rozkładały się równomiernie, katalizator nie pokrywał się sadzą.

Na aparaturze półtechnicznej przeprowadzono dalsze badania dotyczące rozkładu temperatur w reaktorze, wydajności chlorowania, obciążenia katalizatora, oraz regeneracji kontaktu.

Jak już wspomniałem, przy stosowaniu wymienników cieplnych temperatury w reaktorze rozkładały się równomiernie, katalizator pracował dobrze, nie tworzyła się „hexa" ani sadza. Wydajność chlorowania w 350—400^0 (przeliczona na chlor) dochodziła do 98,97%. Maksymalny opór aparatury wynosił 250 mm Hg. Skład otrzymanego produktu zawierał średnio wagowo: CH_2Cl_2 56,3%, $CHCl_3$ 29,1%, CCl_4 14,6%.

Obciążenie katalizatora można było doprowadzić do 91,7% obliczonego teoretycznie na podstawie doświadczeń laboratoryjnych. Przy tym obciążeniu otrzymany produkt zawierał wagowo: 62,5% CH_2Cl_2, 22,5% $CHCl_3$ i 15,0% CCl_4.

Podobnie jak na aparaturze laboratoryjnej katalizator pokryty sadzą dawał się łatwo regenerować, pracując dalej bez większych zmian. Skład wagowy produktu na zregenerowanym katalizatorze przy średniej temp. chlorowania 400^0 przedstawiał się następująco: CH_2Cl_2 44,3%, $CHCl_3$ 36,5%, CCl_4 19,2%. Po roku pracy (z przerwami) praca katalizatora wykazała przesunięcie się w kierunku tworzenia cięższych chloropochodnych. Przy temp. początkowej 380^0 i wydajności na chlor 93,46%, otrzymano np. produkt o następującym składzie wagowym: CH_2Cl_2 26,2%, $CHCl_3$ 51,0%, CCl_4, 22,8%.

Jakkolwiek problem chlorowania metanu chlorem nie został całkowicie opracowany, to osiągnięte wyniki oraz krajowe warunki sprzyjające rozwinięciu wymienionej produkcji winny spowodować wznowienie prac celem całkowitego rozwiązania powyższego zagadnienia.

Nadmienić należy, że w Laboratorium Bad. PFZA Mościce rozpoczęte były prace nad chlorowaniem metanu bez katalizatora. Chociaż wstępne wyniki były negatywne, to jednak słuszność założeń metody potwierdził ogłoszony później (1943 r.) patent amerykański o otrzymywaniu chloropochodnych drogą chlorowania metanu chlorem bez katalizatora.

RÉSUMÉ.

Des essais préliminaires in vitro de l'action du chlore sur le méthane ont permis d'établir les conditions optimales du procés comme suit: catalyseur Pb-Na sur base de pierre-ponce, composition initiale du mélange chlore-méthane: 1 à 6, température de la réaction 300°C, extraction des produits chlorurés — par refroidissement des gaz à leur sortie du four.

Ces données servirent à la construction d'une installa-

tion semitechnique utilisant 7,25 kg de Cl_2 par heure. L'appareil, dont la description se trouve dans le texte, a marché env. 1 an avec des résultats satisfaisants. La distribution de la température dans le réacteur était presque uniforme. Il ne se formait guère de dépots de carbone sur la masse de contact, et sa régénération, le cataliseur une fois sali, ne présentait pas de difficultés. La masse régénérée reprenait son allure sans que la composition du produit fut très sensiblement altérée. A des temp. de 350° C à 400° C plus de 98 p. c. de chlore entraient en réaction et il était possible de forcer le régime de marche jusqu'à 92 p. c. env. de la valeur théorique calculée d'après les résultats des essais à l'échelle de laboratoire.

Le vieillissement du catalyseur se manifeste par une majoration de la teneur du produit en $CHCl_3$ et CCl_4, tandis que le rendement total s'abaisse quelque peu.

Les recherches furent interrompues par la guerre et les événements qui la suivirent, sans que le Laboratoire de la P. F. Z. A. à Mościce ait pu les terminer.

ALFONS KRAUSE

Katalizatory redukcyjno-oksydacyjne.

Komunikat 58 [1]).

Les catalyseurs d'oxydation-réduction.

Do katalizatorów redukcyjno-oksydacyjnych zalicza się zarówno pewne katalizatory kontaktowe, jak i katalizatory-przenośniki oraz różne enzymy i zbliżone do nich ze względu na podobny sposób działania fermenty nieorganiczne [2]), mające znaczenia jako modele fermentów naturalnych.

Do fermentów czyli enzymów tego typu należą np. tzw. oksydazy czyli dehydrogenazy, do których zaliczamy przede wszystkim fermenty oddechowe, działające z tlenem jako akceptorem końcowym, podczas gdy substraty organiczne ulegają odwodorowaniu. Inne fermenty zaś, należące do tej grupy, jak peroksydaza i katalaza, korzystają z wody utlenionej jako akceptora końcowego.

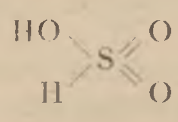
W przypadku katalizatorów kontaktowych, działających w reakcjach utleniania, sprawa na pierwszy rzut oka wydaje się znacznie prostsza. Niektórzy twierdzą jeszcze według dawnego poglądu Ostwalda, że katalizator kontaktowy działa dzięki swej obecności, sam zaś nie ulega żadnym zmianom. Takie postawienie sprawy jest zbyt prymitywne, a co najmniej przestarzałe. Reakcje katalityczne nie są tak proste, by można się zadowolić ogólnym obrazem równania empirycznego, jak

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 45\ \text{Kcal.},$$

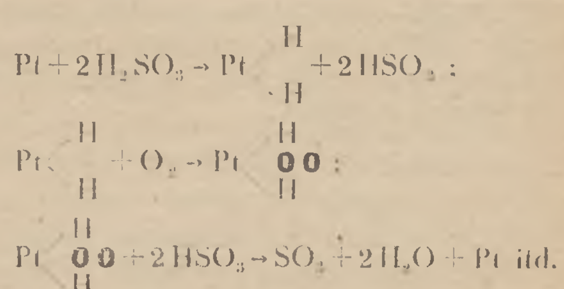
wyrażającego katalityczne utlenienie SO_2 np. w obecności platyny. J. H. de Boer [3]) twierdzi, że na powierzchni nawet metali szlachetnych, zwłaszcza rozdrobnionych, pojawiają się monomolekularne warstewki tlenków. Tego rodzaju związki tlenowe mogłyby z powodzeniem pośredniczyć w utlenieniu SO_2 pod warunkiem, że ich potencjał tlenowy jest wyższy od potencjału samego tlenu. SO_2 na skutek działania redukcyjnego wobec tlenku metalu zamienia się SO_3. Jest to więc bardzo prosty układ redukcyjno-oksydacyjny.

Z reguły jednak kontrahentem tlenu bywa wodór i prawie wszystkie zagadnienia dotyczące splotu pojęciowego utleniania i redukcji sprowadzają się do sprawy aktywowania tlenu i aktywowania wodoru. Obydwie teorie stały niegdyś na stanowiskach diametralnie przeciwnych [4]). Obecnie w nowoczesnej interpretacji nie ma już miejsca dla tego sporu.

W reakcji utleniania SO_2 potrzebne są, jak to twierdzi H. Wieland [5]), ślady wody. Powstają wtedy ślady kwasu siarkawego. Ponieważ platyna tworzy z wodorem układy stopotwórcze, dąży ona do odłączenia atomu wodoru od cząsteczki



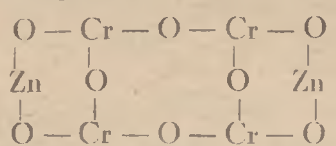
wskutek czego powstaje rodnik HSO_3, który następnie pod wpływem tlenu uprzednio zaktywowanego przez atomy wodoru zamienia się w SO_3



W układzie CO/H_2, bądź to w metodzie Fischer-Tropscha otrzymywania benzyny, bądź to w metodzie Patarta otrzymywania alkoholu metylowego, należy tak samo jak wyżej połączyć sprawę działania katalizatorów z możliwością powstawania rodników. Alkohol metylowy tworzy się w temperaturze od 370° do 450° pod ciśnieniem około 200 atmosfer w myśl ogólnego równania

$$CO + 2\,H_2 = CH_3OH;$$

pod warunkiem, że reakcja odbywa się w obecności odpowiednich katalizatorów jak $ZnO\text{-}Cr_2O_3$ lub innych tlenków metali. Należy przyjąć, że tlenki metali są wówczas dobrymi katalizatorami. o ile w ich sieci przestrzennej znajdują się pewne defekty lub zakłócenia [6]). Katalizatory „mieszane" jak powyższy chromin cynku odznaczają się dużą sprawnością tak długo, jak długo ich właściwa sieć przestrzenna nie jest jeszcze definitywnie wykształcona. Strukturę spinelową chrominu cynku $Zn(CrO_2)_2$ można przedstawić, zgodnie z jego budową krystalograficzną, w sposób następujący (jako fragment):



Wspomniane defekty w sieci mogłyby być spowodowane nie całkowicie jeszcze zakończoną reakcją między ZnO a Cr_2O_3, czego wynikiem byłaby nierówna odległość [7]) niektórych atomów Zn, O i Cr. Normalną odległość można by wyrazić takim wzorem fragmentarycznym: —Zn—O—Cr<, natomiast wadliwą strukturę według schematu: —Zn— —O—Cr< W myśl takiego ujęcia już sam katalizator posiadałby do pewnego stopnia cechy rodnikowe. Rodnik >Cr—O— jest zdolny aktywować wodór:

$$>Cr\text{—}O\text{—} + H_2 \rightarrow >Cr\text{—}OH + H$$

W dalszym ciągu tlenek węgla przyłącza się na skutek wiązania wodorowego (hydrogen bond):

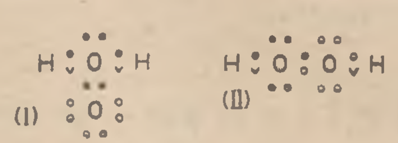
$$>Cr\text{—}O\text{—}H + CO \longrightarrow >Cr\text{—}O\text{—}H\cdot OC\text{—},$$

a po uzupełnieniu zaktywowanymi uprzednio atomami wodoru odłącza się powstała cząsteczka alkoholu metylowego, w następstwie czego pozostaje pierwotny rodnik, który na nowo inicjować może opisaną reakcję:

$$>Cr\text{—}O\text{—}H\cdot OC\text{—} + 3\,H \longrightarrow$$

$$>Cr\text{—}O\text{—}H\cdot OCH_3 \longrightarrow CH_3OH + >Cr\text{—}O\text{—}$$

Sprawa rodników również jest aktualna w reakcji rozkładu wody utlenionej na powierzchni platyny (zwłaszcza koloidalnej). W tym przypadku należy założyć, że roztwór wodny wody utlenionej składa się z dwu rodzajów izomerycznych cząsteczek, jednej utleniającej $\underset{O}{HOH}$ (I), a drugiej redukującej HOOH (II) [8]). Wzory elektronowe obydwu cząsteczek odpowiadają takiemu układowi atomów tlenu i wodoru i nie wymagają założenia IV-wartościowego tlenu w cząsteczce I.



Cząsteczki HOOH są podatne na odłączanie swych atomów wodoru przez platynę. Atomy wodoru wchodzące w tego rodzaju stan ruchu należy uważać za zdeformowane i specjalnie reaktywne, tak że stają się one łatwo utlenialne na skutek działania drugiej cząsteczki $\underset{O}{HOH}$. Najbardziej przekonywujące są jednak równania rodnikowe: *)

$$Pt + HOOH \longrightarrow Pt\ldots H\ldots OOH \longrightarrow Pt\ldots H + \overset{\frown}{O_2H}$$

$$\overset{\frown}{O_2H} + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + \overset{\frown}{HO}$$

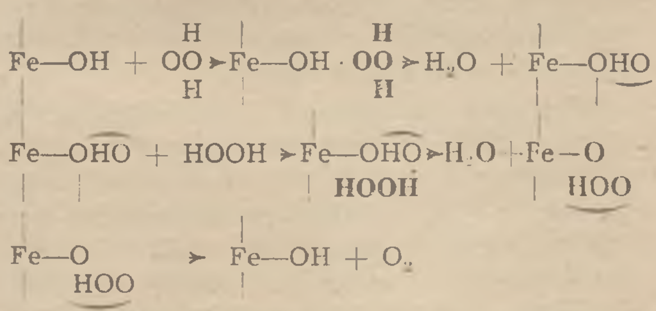
$$Pt\ldots H + \overset{\frown}{HO} \longrightarrow H_2O + Pt \text{ itd.}$$

Wydaje się, że najistotniejszą cechą katalizatora jest jego zdolność wytworzenia rodników [9]) (pseudoatomów), które dzięki swej reaktywności mogą zapoczątkować nieprzerwany łańcuch reakcyj katalitycznych pod warunkiem, że umożliwia im się regenerację jak wyżej.

To samo dotyczy rozkładu katalitycznego wody utlenionej przez amfoteryczne wodorotlenki metali jak wodorotlenek żelazowy, miedziowy, kobaltawy, kobaltowy i inne, które działają zarówno jako hydrogele wilgotne jak i jako kserogele (suche) z tym jednak, że są one wodorotlenkami a nie wodzianami [10]). Zwykły brunatny wodorotlenek żelazowy (rentgenograficznie bezpostaciowy ortowodorotlenek żelazowy), wytrącony alkaliami z soli żelazowych, jest dobrym katalizatorem w rozkładzie wody utlenionej, gdyż jego cząsteczki obejmują czynne grupy OH będące w posiadaniu aktywnych atomów wodoru, zajmujących pod względem energetycznym stanowisko pośrednie między H-atomem a H'—jonem [11]) Można je podstawić srebrem, w wyniku czego powstaje żelazin srebra [12]). Mogą one również działać wodorująco na pewne substraty i zapoczątkować zjawiska katalityczne [13]). Z tych samych po-

*) Rodniki w równaniach podkreślone są linią łukową, np. $\overset{\frown}{OH}$ lub $\underset{\smile}{OH}$.

wodów roztwory wodne soli żelazawych i żelazowych zachowują się jako sprawne katalizatory, o ile są zhydrolizowane tak, że ich cząsteczki obejmują grupy OH, jak np. $Fe\langle^{OH}_{SO_4}$. Sole żelazawe odznaczają się poza tym, zanim się utlenią, działaniem indukcyjnym, wywołując tzw. impuls wstępny [14]). Wśród gelów amfoterycznych wodorotlenków metali jest sporo wodzianów tzn. takich, co zawierają wodę związaną kompleksowo, jak np. getyt $(\alpha - Fe_2O_3 \cdot H_2O)_n$, dalej „wodorotlenki" glinu, niklu, cynku, kadmu [11]). Właściwie nie należy ich nazywać wodorotlenkami, lecz wodzianami. Wobec wody utlenionej zachowują się biernie mimo, że na ogół są dobrze rozdrobnione. Natomiast wodorotlenki kobaltu dwuwartościowego, kobaltu trójwartościowego, miedzi dwuwartościowej, manganu są dobrymi katalizatorami podobnie jak wodorotlenek żelazowy. Wodorotlenki te działają w układzie niejednorodnym, a mechanizm katalitycznego rozkładu wody utlenionej można przedstawić na przykładzie wodorotlenku żelazowego w sposób następujący: [15]) Cząsteczki $\overset{HOH}{O}$ przyłączają się do wodorotlenku żelazowego na skutek wiązania wodorowego. Następnie oddziela się cząsteczka wody, powstaje rodnik HO oraz nadtlenek żelazowy, który w poniżej podanym schemacie jest tylko zlekka zaznaczony. W dalszym ciągu przyłącza się druga cząsteczka wody utlenionej HOOH, która ulega odwodorowaniu. W związku z tym odłącza się dalsza cząsteczka wody, a powstaje rodnik O_2H, który traci tlen i udziela swego atomu wodoru nadtlenkowi żelazowemu, wskutek czego powstaje znów wodorotlenek żelazowy z czynną grupą OH tak, że cały proces może się zacząć od nowa.



Rozkład katalityczny wody utlenionej odbywa się na powierzchni wodorotlenku żelazowego i tam też powstają wyżej podane nietrwałe kompleksy wodorowo-tlenowe. Atomy wodoru i tlenu złączone i skupione na skutek wiązania wodorowego, odznaczające się różnym poziomem energii, podlegają stałym i stopniowym, zachodzącym w czasie przesunięciom, co można uważać za równoznaczne z wędrówką elektronów tam i z powrotem, tzn. z rezonansem elektronowym w ramach tegoż kompleksu, w trakcie czego niektóre cząsteczki (H_2O) się odłączają, a inne (H_2O_2) ich miejsce zajmują w stale powtarzającym się rytmie wahadłowym. Ten specyficzny rezonans elektronowy towarzyszący powyższym zjawiskom zdaje się być w tej chwili najlepszą i najbardziej zadawalającą formą wyrażenia zjawisk katalitycznych, co do których potrzebne byłoby jeszcze ujęcie z punktu widzenia teorii kwantów. Jeżeli taki rezonator elektronowy pracuje szybko, wówczas nie można w nim zauważyć żadnych zmian i mówimy wtenczas o katalizatorze kontaktowym, spełniającym już w małych ilościach swe zadanie. W podobny sposób należy zobrazować działanie fermentu katalazy, zawierającej w swej cząsteczce hematynę spełniającą rolę grupy prostetycznej, która obejmuje atom żelaza wraz z czynną grupą OH [8]).

W powyższej interpretacji katalitycznego rozkładu wody utlenionej nie zmienia się zasadniczo wspomniany obraz strukturowy, gdy przedstawić go wyłącznie za pomocą rodników powstałych, jak już zauważono, na powierzchni katalizatora [17]):

$$\underline{OH} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \underline{O_2H}\,;$$

$$\underline{O_2H} + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + \underline{HO} \text{ itd.}$$

Schemat taki jest zarówno aktualny w przypadku działania samej katalazy, jak i wodorotlenku żelazowego oraz innych amfoterycznych wodorotlenków metali, przy czym uderza fakt, że abstrahuje się od jakichkolwiek zmian wartościowości żelaza. Pogląd ten obecnie utrwalił się w enzymatyce [17]), a jako dobry model dla umocnienia tego stanowiska posłużył wodorotlenek żelazowy [19]), który jeszcze i z tych względów jest ciekawy, że rozkłada wodę utlenioną ze zwiększoną szybkością w środowisku alkalicznym, gdzie napewno nie ma jonów $Fe^{\cdots}$. Nie mogą więc powstawać jony $Fe^{\cdot\cdot}$, nie może też odbyć się redukcja żelaza trójwartościowego wodorotlenku żelazowego, gdyż powstałby w ten sposób żelazin żelazawy, który w rozkładzie H_2O_2 jest bardzo mało czynny [20]). Okazuje się więc, że żelazo dwuwartościowe niekoniecznie zawsze jest czynne, jak to dawniej przypuszczano. Jony $Fe^{\cdot\cdot}$ mogą jedynie wywołać pewien krótki impuls wstępny w reakcjach indukowanych, który kończy się z chwilą przejścia ich w jony $Fe^{\cdots}$. Te ostatnie nie działają, chyba że mamy do czynienia ze zhydrolizowanymi roztworami soli żelazowych lub żelazawych, o czym była mowa wyżej. Układy te nie są jednak lepszymi katalizatorami od wodoro-

tlenku żelazowego mimo, że działa on w układzie niejednorodnym. Z tych powodów nie ma właściwie sensu tłumaczenia rozkładu wody utlenionej w układach niejednorodnych za pomocą reakcyj jonowych, jak to niejednokrotnie miało miejsce [21]):

$$4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O_2 = 4\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + 2\,O_2$$
$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + O_2 = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O \quad \text{itd.}$$
$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

Jest rzeczą wątpliwą, czy jony $Fe^{\cdot\cdot}$ **b e z p o ś r e d n i o** wogóle powstają z jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ pod wpływem H_2O_2, gdyż w próbie z *a-a'*-dwupirydylem tworzą się zarówno związki kompleksowe z żelazem dwu- i trójwartościowym [21]), a wiadomo, że żelazo trójwartościowe obecne w związkach kompleksowych specjalnie łatwo obniża swą wartościowość na skutek redukującego działania H_2O_2. Nie jest to jednak równoznaczne z zamiana $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$. Cały ten spór stał się właściwie bezprzedmiotowy z chwilą, gdy pojawiły się katalizatory mieszane zawierające ortowodorotlenki żelazowy, miedziowy i magnezowy działające w temperaturze pokojowej kilkadziesiątkrotnie silniej od jonów $Fe^{\cdot\cdot}$ [22]). W tym przypadku chodzi o skomplikowany sprzężony układ redukcyjno-oksydacyjny na zasadzie katalizy wielopoziomowej (stopniowanej), która przedstawia się w postaci nieprzerwanego łańcucha reakcyj z cząsteczką $\underset{O}{HOH}$ jako akceptorem końcowym. Przy tym każdy poprzedzający człon odwodorowuje następny w myśl załączonego mechanizmu reakcji, w którym końcowym substratem podlegającym odwodorowaniu jest cząsteczka HOOH [8]).

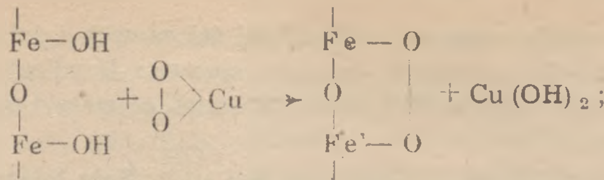
1) „Wabienie" (sorpcja) cząsteczek HOOH przez powierzchnię katalizatora:



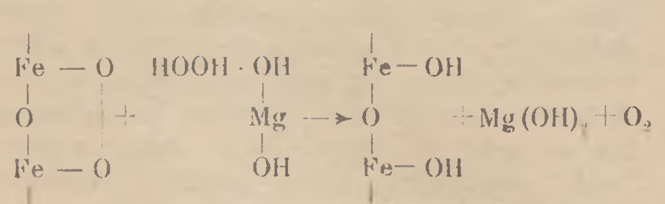
2) Odwodorowanie wodorotlenku miedziowego przez cząsteczki $\begin{matrix}H\\OO\\H\end{matrix}$;



3) Odwodorowanie wodorotlenku żelazowego przez nadtlenek miedzi:



4) Odwodorowanie cząsteczek HOOH przez nadtlenek żelazowy:



Własności katalityczne wodorotlenku żelazowego, zawartego w powyższym katalizatorze mieszanym, zostają bardzo nasilone na skutek działania aktywatorów (promotorów), zwłaszcza wodorotlenku miedziowego, co tłumaczy się powstawaniem związków nadtlenowych wspomnianych metali. Obecność ich w tej reakcji udało się wykazać bez trudu na drodze analitycznej [22]). Decydujące znaczenie dla zrozumienia działania aktywującego wodorotlenku miedziowego wobec wodorotlenku żelazowego ma ten fakt, że nadtlenek miedziowy pod wpływem wody utlenionej powstaje łatwiej niż nadtlenek żelazowy. Ten ostatni jednak tworzy się przez włączenie i pośredniczenie nadtlenku miedziowego prędzej niż bezpośrednio z wodorotlenku żelazowego i wody utlenionej. Wskutek tego warunki odwodorowania cząsteczek HOOH stają się korzystniejsze, a ogólnie biorąc reakcja katalitycznego rozkładu H_2O_2 zachodzi prędzej niż bez wodorotlenku miedziowego. Jeszcze skuteczniej oddziaływa katalizator trójskładnikowy z udziałem ortowodorotlenku żelazowego, wodorotlenków miedziowego i kobaltawego, działający jako superferment nieorganiczny [23]). Przewyższa on swą czynnością nawet naturalną katalazę, o czym niebawem zakomunikujemy w osobnej publikacji.

Powyższe katalizatory trójskładnikowe jak również sam wodorotlenek żelazowy i miedziowy oddzielnie — jakkolwiek w słabszym stopniu — wyróżniają się dodatkowo własnościami peroksydatywnymi, co odkryto w r. 1937 [24]). Mogą one pośredniczyć w utlenianiu różnych substratów organicznych za pomocą wody utlenionej w temperaturze pokojowej (20^0 i 37^0), w których to warunkach sama woda utleniona (0,2n) nie jest zdolna utlenić takich substratów jak np. kwasu mrówkowego. Mechanizm reakcji peroksydatywnej można przedstawić w sposób analogiczny jak wyżej z tym, że do tych wzorów (str. 4 i 5) należy wstawić na miejsce HOOH cząsteczkę HCOOH, która po odwodorowaniu zamienia się w CO_2. Ka-

talizatory trójskładnikowe przyspieszają tę reakcję wybitnie z powodów wyżej przytoczonych. W tym oświetleniu można zrozumieć, że przez włączenie wspomnianego sprzężonego układu redukcyjno-oksydacyjnego obniża się energia aktywacji w reakcji $HCOOH/H_2O_2$ do tego stopnia, że jej charakter egzotermiczny łatwo wtedy stwierdzić. Przy użyciu np. 85%-owej wody utlenionej różne substraty organiczne jak np. bibuła, słoma itp. utleniają się w powyższych okolicznościach tak intensywnie, że się gwałtownie spalają [25]).

Bardzo ciekawe są reakcje powolnego utleniania zachodzące skutecznie już w temperaturze 20° i 37°. W tych warunkach wymienione katalizatory przypominają swym działaniem naturalny ferment peroksydazę, a więc wywołują reakcję benzydynową, pośredniczącą w utlenianiu indygokarminu i pirogallolu na purpurogalinę. W innych reakcjach peroksydatywnych mogą jednak swą sprawnością przewyższać peroksydazę, która w wielu takich reakcjach zachowuje się biernie, jak np. w reakcji utleniania kwasu mrówkowego wodą utlenioną. Oprócz kwasu mrówkowego udało się za pośrednictwem owych katalizatorów trójskładnikowych utlenić inne kwasy alifatyczne na CO_2, nawet tak odporny kwas, jakim jest octowy [26]). Kwas benzoesowy utlenia się, przy czym kwasowość roztworu początkowo wzrasta, prawdopodobnie na skutek tworzenia się nowych kwasów organicznych. Jeśli chodzi o węglowodany, to nawet skrobia ziemniaczana ulega utlenieniu w 20°, jak to można wnioskować z powstałego CO_2 w tej reakcji, w której pojawia się mnóstwo związków pośrednich odznaczających się charakterystycznym przyjemnym zapachem. Sacharoza jest w tych układach odporniejsza od cukrów prostych jak np. glukozy i fruktozy. Tę ostatnią można utlenić też w obecności wspomnianych katalizatorów trójskładnikowych korzystając z działania utleniającego $NaNO_2$ zamiast wody utlenionej. Tlen „azotynowy" może w tych warunkach także częściowo utlenić kwas mrówkowy [27]). Jeśli chodzi o sprawność katalizatorów pośredniczących w utlenieniu tego substratu (kwasu mrówkowego), to zaznacza się wybitna specyficzność katalizatora pod względem jego składu chemicznego w odniesieniu do charakteru utleniacza. O ile wobec wody utlenionej katalizator o składzie Fe : Cu : Mg = 1 : 0,31 : : 0,22 działał najkorzystniej, to w obecności $NaNO_2$ najlepszą sprawność wykazał katalizator o składzie 1 : 0,1 : 0,1. Użyty w tych reakcjach azotyn sodowy nie da się zastąpić azotanem sodowym lub kwasem azotowym, które pozostają bez wpływu, a to z racji budowy ich cząsteczek, będącej wyrazem znacznej ich trwałości.

Nie ulega wątpliwości, że wspomniane związki metali są często spotykane i znajdować się mogą w wielu materiałach użytkowych i technicznych Niektóre z nich były przedmiotem naszych badań i okazały się dobrymi przenośnikami w rekcjach utleniania za pomocą wody utlenionej, jak papier, nawozy sztuczne, materiały budowlane (cement. cegły), kamień kotłowy i inne [28]). Z tych powodów mogą one spowodować korozję własną jak i innych substancji, z którymi mają bliższy kontakt, tak jak gwóźdź zardzewiały znajdujący się w drzewie niszczy je w swym otoczeniu. Potrzebna w tych reakcjach woda utleniona jest związkiem pospolitym w przyrodzie, choć nietrwałym, tworzącym się pierwotnie tam, gdzie utlenia się wodór lub związki wodoru:

$$\begin{array}{l} H_2 + O_2 = H_2O_2 \\ \underline{H_2 + H_2O_2 = 2\,H_2O} \\ 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \end{array}$$

We wszystkich tych przypadkach, o których była mowa, mamy do czynienia z katalizą w układach niejednorodnych z tym, że zainteresowane w nich katalizatory działają jako fermenty nieorganiczne o charakterze redukcyjno-oksydacyjnym. Fermenty nieorganiczne tego typu są bardzo rozpowszechnione nie tylko pośród sztucznych związków nieorganicznych, lecz nawet wśród minerałów, które z tego tytułu mogą mieć ważne zadanie w gospodarce tlenowej w przyrodzie martwej. Dobrymi katalizatorami typu katalazy i peroksydazy są różne minerały żelaza [29]), między nimi szczególnie wodorotlenki wiążące srebro, jak bezpostaciowa ruda łąkowa i krystaliczny lepidokrokit lub błyszcz rubinowy $(\gamma\text{-}FeOOH)_n$ mimo, że ich powierzchnia jest słabo rozwinięta. Niewątpliwie wielkość powierzchni ma duże znaczenie w sprawności katalizatora, lecz tylko wtórne. W pierwszym rzędzie decydujące są cechy strukturowe substancji katalizującej. Z tych powodów właśnie naturalny getyt $(\alpha\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O)_n$, podobnie jak sztuczny, nie działa sprawnie. Spisały się również dobrze jako katalizatory mineralne rozmaite siarczki, jak piryt oraz sztuczny FeS. Dalsze badania wykazały niedawno, że i minerały miedzi należą do grupy katalizatorów zasługujących na nazwę „fermentów mineralnych" [30]).

O ile katalizator stały działający w układzie niejednorodnym przechodzi do układu jednorodnego np. na skutek rozpuszczania go w kwasach, wówczas „cały gmach" katalizatora z jego czynnymi grupami ulega destrukcji, a powstałe proste jony metali zasadniczo nie są katalitycznie czynne. Wykazano to na przykładzie jonów $Cu^{\cdot\cdot}$ i $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$,

jakkolwiek właściwy obraz może się wydawać niekiedy mało przejrzysty, gdyż wchodzi tu jeszcze w grę hydroliza, o czym mówiono już wyżej. Najłatwiej wykazać słuszność tej tezy na przykładzie jonów $Co^{\cdot\cdot}$, gdyż wodne roztwory soli kobaltawych praktycznie nie hydrolizują i nie wykazują zatem w naszych reakcjach zdolności do katalizowania, podczas gdy gel $Co(OH)_2$ odznacza się doskonałą sprawnością [31]). Jony żelazawe zajmują w tych warunkach o tyle stanowisko specjalne, że mogą wywołać tzw. impuls wstępny w reakcjach utleniania w tym znaczeniu, że podczas utleniania się jonów $Fe^{\cdot\cdot}$ lub $Fe(OH)_2$ pobrany w nadmiarze tlen może być poczęści przekazany substratowi (zjawisko autooksydacji). W ten sposób można np. utlenić As_2O_3 w alkalicznych roztworach tlenem powietrza, który bez udziału związku żelazawego nie jest czynny. Z chwilą zamiany jonów $Fe^{\cdot\cdot}$ w jony $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ działanie indukcyjne jonów $Fe^{\cdot\cdot}$ kończy się, chyba że pozostaje w następstwie tej reakcji zhydrolizowany roztwór soli żelazowej, mogący być przyczyną powolnej katalizy. Istnieje jeszcze i ta możliwość, że jony $Fe^{\cdot\cdot}$ stają się znowu czynne na skutek działania redukcyjnego pozostałego w części jeszcze substratu, jak to wykazał W i e l a n d [13]) na przykładzie katalitycznego utlenienia kwasu podfosforawego w obecności jonów $Fe^{\cdot\cdot}$. Redukcja żelaza trójwartościowego szczególnie łatwo zachodzi pod wpływem H_2O_2, o ile Fe zawarte jest w związkach kompleksowych rozpuszczalnych w wodzie. Z tego rytmicznego zjawiska $Fe^{III} \rightleftarrows Fe^{II}$, co równoznaczne jest z rezonansem elektronowym, można korzystać w celu uruchomienia różnych reakcyj peroksydatywnych pod warunkiem, że substrat lub woda utleniona jest w stanie zredukować żelazo trójwartościowe. W tych przypadkach odpowiada to założeniom teorii B a u d i s c h a [32]) odnoszącej się do działania związków kompleksowych. Doskonałym przykładem tego rodzaju jest sprawa utleniania sacharozy wodą utlenioną w obecności żelaza trójwartościowego w układzie jednorodnym [33]). Nawiasem mówiąc, stały ortowodorotlenek żelazowy jest w tym przypadku złym katalizatorem, gdyż prawdopodobnie na jego powierzchni powstają trwałe związki kompleksowe blokujące centra aktywne katalizatora. Dopiero po rozpuszczeniu się ortowodorotlenku pod wpływem H_2O_2 i sacharozy, wskutek czego zamienia się on w ciemnoczerwony rozpuszczalny związek kompleksowy, podatny na zmianę wartościowości zawartego w nim atomu żelaza, reakcja rusza od razu z miejsca. Ten stan można jednak łatwiej osiągnąć, dodając do roztworu sacharozy i wody utlenionej bezpośrednio rozpuszczalnej soli żelazowej, jak np. azotanu lub chlorku. Reakcja utlenienia sacharozy zachodzi wtedy prędko, niekiedy nawet gwałtownie, zwłaszcza po uzupełnieniu nową porcją H_2O_2 reagującej mieszaniny, która silnie się wówczas rozgrzewa. Barwa jej zmienia się rytmicznie i kolejno można stwierdzić obecność związków żelaza dwuwartościowego i żelaza trójwartościowego. W trakcie reakcji skręcalność optyczna roztworu stale się zmienia, jego kwasowość wzrasta, można stwierdzić wydzielanie CO_2, a w końcu, jako wynik daleko posuniętego rozkładu substratu, tworzy się formaldehyd.

STRESZCZENIE WYNIKÓW.

Do katalizatorów redukcyjno-oksydacyjnych należą zarówno katalizatory-kontakty jak i katalizatory-przenośniki wraz z różnymi fermentami (oksydazy czyli dehydrogenazy, katalaza, peroksydaza). Katalizatory te umożliwiają tworzenie się na ich powierzchni związków pośrednich, przede wszystkim jednak rodników, które mogą zapoczątkować nieprzerwany łańcuch reakcyj katalitycznych, polegający koniec końcem na rezonansie elektronowym. W ten sposób można interpretować proces kontaktowy otrzymywania SO_3 oraz różne reakcje katalityczne w układzie CO/H_2 jak również działanie katalatyczne i peroksydatywne pewnych katalizatorów nieorganicznych i organicznych, wśród których amfoteryczne wodorotlenki metali jak i też fermenty katalaza i peroksydaza zajmują wybitne stanowisko. Ich wspólną cechą jest, że korzystają z cząsteczek $\underset{O}{HOH}$ jako akceptora końcowego, podczas gdy w przypadku działania katalatycznego cząsteczki HOOH ulegają odwodorowaniu, w przypadku zaś działania peroksydatywnego ich miejsce zajmują utlenialne substraty organiczne. Katalizatory wieloskładnikowe składające się z wodorotlenków żelaza trójwartościowego, miedzi dwuwartościowej i magnezu przyspieszają w znacznym stopniu powyższe reakcje na zasadzie katalizy wielopoziómowej stopniowanej, przyczyniając się do wydatnego obniżenia energii aktywacji. W tych reakcjach niekonieczne są zmiany wartościowości atomu metalu (np. żelaza) zawartego w katalizatorze, natomiast duże znaczenie mają czynne grupy OH związane z atomem metalu, będące w posiadaniu aktywnych atomów wodoru. Nieorganiczne katalizatory perosydatywne, do których należą też materiały użytkowe i techniczne (kamień kotłowy, nawozy sztuczne, cement, cegły, papier) oraz minerały żelaza i miedzi (fermenty mineralne) są w wielu przypadkach skuteczniejsze od fermentu peroksydazy, gdyż nie tylko są zdolne wywołać reakcję benzydynową, purpurogalinową, odbarwianie indyga, lecz pośredniczą w utlenianiu różnych kwasów organicznych oraz węglowodanów, nawet skrobi, w związku z czym powstaje CO_2. Zamiast wody utlenionej można niekiedy w tych układach korzystać z tlenu azotynowego ($NaNO_2$) jako akceptora końcowego. Peroksydatywne działanie rozpuszczalnych związków kompleksowych zawierających żelazo, połączone jest z ciągłą zmianą wartościowości tego pierwiastka. Żelazo dwuwartościowe, jakkolwiek nie zawsze jest czynne (np. w postaci żelazinu żelazowego ($Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$), wywołuje w tych przypadkach jako jon $Fe^{\cdot\cdot}$ tzw. impuls wstępny indukując utlenianie substratów organicznych za pomocą H_2O_2. W tych warunkach sacharoza utlenia się na CO_2, rozkładając się na szereg związków pośrednich, przy czym jednym z produktów końcowych jest formaldehyd.

Poznań, Uniwersytet Zakład Chemii Nieorganicznej.

PRZYPISY.

1) Por. 57 komunikat, A. Krause, Przemysł Chem. (w druku); 2) Por. G. M. Schwab, Handb. d. Katalyse, Biokatalyse, Wiedeń (1941); 3) I. H. de Boer patrz A. Mittasch, Katalyse u. Determinismus, Berlin (1938), 163; 4) A. Bach, Compt. rend. 124 (1897), 951; C. Engler i Wild, Ber. 30 (1897), 1696; W. Manchot, Lieb. Ann 325 (1902), 105; O. Warburg i W. Christian, Bioch. Z. 254 (1932), 438; H. Wieland, Über d. Verlauf d. Oxydationsvorgänge, Stuttgart (1933); 5) H. Wieland patrz. F. Ephraim, Anorgan. Chemie, Drezno i Lipsk (1922), 303; 6) Odnośną literaturę patrz I. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Lipsk (1938); 7) Por. A. Krause i H. Krachówna, Ber. 69 (1936), 2708; 8) A. Krause, Teoria katalitycznego rozkładu wody utlenionej, Rozpr. Pozn. Tow. Przyj. Nauk (w druku); 9) W sprawie rodników por. F. Haber i R. Willstätter, Ber. 64 (1931), 2844; W. A. Waters, The chemistry of Free Radicals. Oxford (1946); 10) A. Krause, Koll. Z. 72 (1935), 18; 11) A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. Chem. 239 (1938), 313; 12) A. Krause i K. Pilawski, Z. anorg. Chem. 197 (1931), 301; 13) A. Krause i D. Kaniowska, Ber. 69 (1936), 1982; 14) H. Wieland por. 4; 15) A. Krause, por. 10; 16) A. Krause, por. 1; 17) Por. A. Krause[1]); por. Th. Bersin, Kurzes Lehrb. d. Enzymologie, Lipsk (1939); 18) Por. Th. Bersin, l. c.; 19) A. Krause i M. Gawrychowa, Ber. 70 (1937), 439; 20) A. Krause, Z. Ałaszewska i Z. Jankowski, Ber. 71 (1938), 1033; 21) Por. R. Kuhn i A. Wassermann, Lieb. Ann. 503 (1933), 203; 22) A. Krause i współpracownicy, Ber. 72 (1939), 161; 23) A. Krause i J. Kajewski, wyniki nieopublikowane; 24) A. Krause i M. Gawrychowa, por. 19; 25) A. Krause, Przemysł Chem. (w druku); 26) A. Krause i Z. Jankowski, Ber. 70 (1937), 1744; 27) A. Krause i J. Fularska, Ber. 72 (1939), 634; 28) Wyniki dotąd nieopublikowane; 29) A. Lewandowski, rozprawa habilit., Poznań (1947); 30) Por. A. Smoczkiewiczowa, rozpr. doktorska, Poznań (1947); 31) A. Krause, Roczn. Chem. 19, (1939), 365; 32) O. Baudisch i L. Welo, Chem. Review 15, (1934), 1; 33) A. Krause i B. Niklewski jun., wyniki nieopublikowane.

RÉSUMÉ.

L'activité chimique des catalyseurs pour l'oxydation — réduction est due à la formation à leur surface de composés intermédiaires et en premier lieu de radicaux chimiques. Ceux-ci engendrent une chaine ininterrompue de réactions basées sur des phénomènes de résonnance électronique. Ce mécanisme explique bien la production catalysée du SO_3, les réactions catalytiques du système CO/H_2, de même que l'action catalatique et peroxydante de certains catalyseurs minéraux et organiques.

Les molécules $\overset{HOH}{O}$ agissent comme accepteur final avec les hydroxydes métalliques, avec la catalase et la peroxydase qui se distinguent dans ce groupe.

Tandis que l'action catalatique consiste en la déhydrogénation des groupes HOOH, pendant l'action peroxydante les matières oxydables organiques se substituent à ces groupes.

Les catalyseurs composés d'hydroxydes: de fer trivalent, de cuivre bivalent et de magnésium accelèrent sensiblement les réactions susmentionnées sans que des changements de valence des métaux doivent intervenir. Les atomes actifs d'hydrogène des groupes OH rattachés aux atomes métalliques ont ici le rôle le plus important. On peut citer des cas ou les catalyseurs peroxydants inorganiques sont plus efficaces que la peroxydase. Il est possible quelquefois de substituer comme accépteur final l'oxygène azoteux ($NaNO_2$) au peroxyde d'hydrogène. L'action peroxydante des composés ferriques complexes, solubles dans l'eau, se rattache à l'alternance simultanée de la valence du fer. Le fer bivalent n'est pas toujours actif, mais provoque l'induction préliminaire de l'oxydation par le H_2O_2 des substances organiques.

Poznań. Institut de Chimie
Minérale de l'Université.

W. TOMASSI I W. PALCZEWSKA.

Badania nad podniesieniem wydajności złota z rud arsenowych.

I. Wydobywanie złota z nieodzłoconych wypałków rudy. *)

Etudes sur l'amélioration de l'extraction de l'or des minerais arsénieux aurifères. I.

Obiektem badań były w tej pracy wypałki nieodzłocone, otrzymywane w fabryce Przemysłu Arsenowego w Złotym Stoku z prażenia rudy arsenu. Wyjściowa ruda zawiera 3 do 5 g złota na tonę, wypałki 40 do 60 g Au/t. 60% tego złota wydobywane jest w fabryce metodą chlorową Plattnera. Celem pracy było podniesienie tej wydajności możliwie najprostszymi zabiegami. Dobre wyniki uzyskaliśmy, poddając wypałki przed chlorowaniem działaniu kwasu siarkowego. Metoda postępowania była następująca. Półkilogramowe porcje wypałków zalewano w kolbach Erlenmeyera 500 ml roztworu kwasu siarkowego. Ogrzewano na łaźniach piaskowych pod długimi powietrznymi chłodnicami zwrotnymi, silnie wstrząsając aż do rozpoczęcia się wrzenia. Bez początkowego wstrząsania tworzyła się zbita warstwa na dnie naczynia. Po parogodzinnym ogrzewaniu roztwór oziębiano, rozcieńczano wodą i sączono.

Osad poddawano chlorowaniu metodą fabryczną. Do osadu, pochodzącego z 1 kg wypałków, znajdującego się w otwartej zlewce, dolewano 500 ml wody, 10 g wapna bielącego, zarobionego wodą, oraz, mieszając, 40 ml kwasu solnego (o gęst. 1,12). Po piętnastominutowym mieszaniu i półgodzinnym staniu sączono roztwór przez bibułę na lejku Büchnera, przy czym nie przerzucano osadu na sączek, lecz ograniczano się tylko do przesączenia warstwy cieczy, znajdującej się ponad wartswą wypałków, osadzonych na dnie zlewki. W ten sam sposób powtarzano chlorowanie jeszcze dwukrotnie. Po trzecim chlorowaniu sączono, przerzucając już osad na lejek i dokładnie przemywając. Na przepłukiwanie zużywano 1,5 l wody. Cały proces chlorowania, wraz z przemywaniem osadu, trwał 4 godziny.

Przesącz odparowywano powoli na bardzo małym świecącym płomieniu gazowym do objętości 1,5 l. Do tak zatężonego roztworu dolewano 50 ml stężonego kwasu solnego; po zakwaszeniu strącano siarczki i złoto za pomocą roztworu przygotowanego w sposób następujący: 4 g NaOH rozpuszczano w 50 ml wody, dodawano 2,7 g siarki i gotowano tak długo, aż siarka rozpuściła się całkowicie, tworząc brązowy roztwór. Rozcieńczano go następnie wodą do 500 ml i, mieszając, wlewano do roztworu otrzymanego po chlorowaniu. Po 12 godzinach ogrzewania sączono, osad przemywano wodą wrzącą, zakwaszoną kwasem solnym, osad siarki, siarczków i złota suszono, prażono i rozpuszczano w 80 ml wody królewskiej, ogrzewając następnie do suchości.

Dla usunięcia anionu azotanowego odparowywano jeszcze dwukrotnie z kwasem solnym, dodając go po 40 ml. Do osadu w parowniczce dolewano gorącej wody, zakwaszonej kwasem solnym, sączono; po oziębieniu roztworu sączono powtórnie.

W przesączu strącano złoto dwunormalnym roztworem siarczanu żelazawego, zakwaszonego kwasem siarkowym. Roztwór po dodaniu środka redukującego zmienia barwę na skutek powstawania koloidalnego roztworu złota. W świetle przechodzącym jest on szaroniebieski, w świetle odbitym — pomarańczowobrązowy.

Po 2 godzinach ogrzewania na łaźni wodnej skoagulowane, ciemnobrunatne lub czarne złoto jest już gotowe do sączenia. Sącząc, przemywano osad kilkakrotnie gorącą wodą, zakwaszoną kwasem solnym, zużywając razem około 100 ml roztworu; następnie przepłukiwano jeszcze 200 ml gorącej wody; wtedy przesącz, badany roztworem żelazocyjanku potasowego, nie wykazywał obecności żelaza. Na tym samym sączku zbierano osad z drugiej, równocześnie wykonywanej próbki. Osad prażono w tyglu porcelanowym 45 minut. Po ostygnięciu trzeba było jeszcze wyprażony osad ogrzać ostrożnie z 1 ml stężonego kwasu solnego dla usunięcia resztek żelaza, przepłukać, wyprażyć powtórnie i dopiero zważyć.

Jak stwierdziliśmy, czas wstępnego ogrzewania z kwasem siarkowym w granicach od 2 do 6 godzin nie miał wpływu na wydajność złota. Natomiast stężenie stosowanego kwasu miało duże znaczenie.

---

*) Praca wykonana dla Instytutu Przemysłu Chemicznego w Warszawie.

Ogrzewanie w granicach 2 do 6 godzin.

Stężenie H_2SO_4 w %% wag.:	Wydobyto Au zawartego w wypałkach w %% wag. *)
10	90,2
20	90,1
40	94,0
50	99,5
60	100,0

Użycie kwasu siarkowego stuprocentowego w ogóle nie doprowadziło do wydobycia złota.

Stuprocentową wydajność osiąga się już przy 50% kwasie siarkowym. Dla słabszych roztworów kwasu: 20% i 10% nie ma różnic w wynikach; trzeba jednak dodać, że dla 10% kwasu siarkowego wykonaliśmy tylko jedną próbę. Praca z kwasem o tym stężeniu jest bardzo uciążliwa: drobne kryształki siarczanu wapniowego utrudniają sączenie tak, że trwa ono po kilka godzin przy oddzielaniu kwasu siarkowego i potem po każdym chlorowaniu. Wobec tego prób z 10% kwasem siarkowym nie powtarzaliśmy. Przy większych ilościach kwasu siarkowego w roztworze siarczan wapniowy jest łatwiej rozpuszczalny na skutek tworzenia się związków siarczanu wapniowego z kwasem siarkowym.

Ogrzewanie wstępne z kwasem siarkowym zmienia wyraźnie postać zewnętrzną wypałków. W czasie ogrzewania ulegają one znacznemu rozdrobnieniu; drobny, czerwony szlam, który wtedy powstaje, utrudnia nieco sączenie. Rozdrobnienie jest tym dalej posunięte, im bardziej stężony jest kwas siarkowy i im dłuższy jest czas ogrzewania. Można przypuszczać, że część złota jest okludowana w krzemianowych ziarnach. Kwas siarkowy rozkłada krzemiany występujące w wypadkach, co zapewne tłumaczy daleko idące rozdrobnienie ich pod działaniem tego kwasu. Uzyskane rozdrobnienie ułatwia zetknięcia złota z roztworem chlorującym i jako następstwo tego, pozwala nawet na całkowite przejście złota do roztworu.

*) Procenty obliczono wg wykonanych w Zakładzie analiz metodami mokrymi, opracowanymi specjalnie dla badanego materiału.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

STRESZCZENIE.

Stwierdzono, że wstępne ogrzewanie z kwasem siarkowym 50 lub 60% nieodzłoconych wypałków rudy arsenowej ze Złotego Stoku pozwala następnie na wydobycie wszystkiego złota z tych wypałków metodą chlorową Plattnera. Bez wstępnego ogrzewania metoda ta wydobywa tylko 60% złota z wypałków.

RÉSUMÉ.

On a constaté que le chauffage préalable avec de l'acide sulfurique (50 ou 60%) du minerai d'arsène grillé de Złoty Stok permet d'en extraire tout l'or par le procédé chlorique de Plattner. Sans digestion acide préliminaire on n'extrait du minerai par la méthode de Plattner que 60 p. c. de l'or.

Institut de Chimie Physique
Ecole Polytechnique Supérieure
de Varsovie.

W. TOMASSI I M. TAUBE.

Badania nad podniesieniem wydajności złota z rud arsenowych.

II. Wydobywanie złota z odzłoconych wypałków rudy. *)

Etudes sur l'amélioration de l'extraction de l'or des minerais arsénieux aurefères. II.

W dalszym ciągu prac przedstawionych w poprzednim komunikacie [1]) zajęliśmy się opracowaniem metody wydobycia złota z wypałków odzłoconych metodą fabryki w Złotym Stoku, w których pozostawało 15 do 25 g złota na tonę wypałków. Ponieważ stwierdziliśmy poprzednio, że najlepsze rezultaty wydobycia złota uzyskujemy w czasie ok. trzygodzinnego ogrzewania z kwasem siarkowym, stosowaliśmy ten okres czasu również do wypałków odzłoconych. Wykonaliśmy szereg prób z kwasem siarkowym o różnych stężeniach. Stosowano kwas techniczny o stężeniu 20, 30, 40 i 54% (wagowo). Próby z kwasem 10% nie zostały zakończone ze względu na olbrzymie trudności sączenia wypałków po wstępnym ogrzewaniu (wypałki ulegały rozdrobnieniu, jednocześnie powstawał drobnokrystaliczny siarczan wapniowy, uniemożliwiający sączenie). Nie wykonano zupełnie prób z bardziej stężonymi kwasami, gdyż, jak to podaliśmy w pierwszym sprawozdaniu, nie dawało to żadnego wzrostu wydajności

*) Praca wykonana dla Instytutu Przemysłu Chemicznego.

i powodowało duże trudności w czasie sączenia (wypałki zamieniały się w drobny szlam).

Wyniki uzyskane w pracach z wypałkami odzłoconymi, przy zastosowaniu wstępnego ogrzewania z kwasem siarkowym w ciągu trzech godzin i następnego chlorowanie metodą fabryczną, były następujące:

Masa próbki g	Ilość kwasu ml	Stężenie (% wag.)	Ilość Au g/tona
1000	1080	54	15,6
1000	1080	54	14,6
1000	1080	54	14,6
1000	1035	40	11,8
1000	1035	40	12,4
1000	1020	30	10,4
1000	1020	30	11,0
1000	1155	20	9,0
1000	1155	20	9,4

Wykonano szereg prób, stosując metodę chlorowania fabrycznego do wypałków odzłoconych, bez stosowania wstępnego ogrzewania z kwasem, które wyraźnie stwierdziły, że metodą Plattnera złota z wypałków odzłoconych uzyskać nie można, mimo że zawierały one od 15 do 25 g Au na tonę. Zastosowanie metody wstępnego ogrzewania z kwasem siarkowym w ciągu trzech godzin pozwoliło na wydobycie z wypałków znacznej ilości złota, dochodzącej do 15 g Au na tonę wypałków odzłoconych.

Ogrzewanie z kwasem siarkowym daje zatem dodatnie rezultaty. Działanie kwasu, wrzącego w temperaturze około 130° (w zależności od stężenia) pod ciśnieniem atmosferycznym, można spróbować rozbić na dwa niezależne czynniki: pierwszy z nich to działanie H_2SO_4 jako protonodawcy oraz jako środka utleniającego, drugi, to działanie podwyższonej temperatury (około 130°) na wypałki odzłocone.

W celu określenia, w jakim stopniu działają te czynniki z osobna, wykonano serię następujących prób: wstępne ogrzewanie wypałków w wodzie pod ciśnieniem 4 ata, tj. w temperaturze około 130° (działanie podwyższonej temperatury), mieszanie wypałków z zimnym stężonym kwasem siarkowym (działanie protonu), ogrzewanie wypałków z wodą pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu trzech oraz sześciu godzin (działanie wrzącej wody na wypałki).

Sposób wykonania powyższych prób był następujący: mieszanie z kwasem zimnym przeprowadzono w zlewce dwulitrowej, stosując mieszadło elektryczne; ogrzewanie z wodą wrzącą pod ciśnieniem atmosferycznym wykonano w ten sam sposób, w jaki ogrzewano wypałki z kwasem siarkowym (opis w poprzednim sprawozdaniu); ogrzewanie z wodą pod ciśnieniem 4 ata wykonano w autoklawie zaopatrzonym w mieszadło, termometr i manometr. Wyniki powyższych prób podano w tabelce.

Masa próbki g	Ilość kwasu ml	Ilość wody ml	Stęż. kwasu % wag	Ciśnienie ata	Czas dział. godz	Ilość Au g tona
1000	1200		54		3	4,0
1000	1200		54		3	4,8
800		500		4	3	5,8
800		500		4	3	6.3
800		500		4	3	6,0
1000		1200		1	3	0,0
1000		1200		1	3	0,0
1000		1200		1	6	4,0
1000		1200		1	6	3,8

Rozpatrując powyższe wyniki, należy stwierdzić, że ogrzewanie wstępne wypałków z wodą pod ciśnieniem atmosferycznym nawet w ciągu sześciu godzin, mieszanie z kwasem siarkowym stężonym zimnym, a nawet ogrzewanie wypałków z wodą pod ciśnieniem 4 ata umożliwia wprawdzie wydobycie z wypałków złota w ilości około 5 gramów na tonę wypałków, lecz nie posiada żadnego poważniejszego znaczenia technicznego. Wstępne ogrzewanie według powyższych metod pozwala uzyskać wydajność złota trzykrotnie mniejszą od wydajności metody ogrzewania z wrzącym kwasem siarkowym 54% procentowym.

We wszystkich powyższych próbach stosowano po wstępnych czynnościach (ogrzewanie, mieszanie z kwasem, ogrzewanie pod ciśnieniem) chlorowanie wypałków według metody Plattnera. Mając na celu poznanie skuteczności działania bromu na wypałki odzłocone, wykonano serię prób bromowania wypałków. Zastosowano różne metody (wg. Struszyńskiego[2]) oraz Doehringa[3]), uzyskano jednak zaledwie ślady złota przy wyjściu z próbek po 500 g. Negatywne wyniki metody bromowej potwierdzają fakt, że złoto zawarte w wypałkach odzłoconych nie ulega działaniu chloru ani bromu, jeżeli wypałki nie zostały poddane wstępnemu działaniu gorącego kwasu siarkowego.

Dalsze badania poświęciliśmy stosowaniu metody cyjanowej, pracując w sposób następujący: 1 kg wypałków odzłoconych umieszczano w naczyniu reakcyjnym, zalewano 1 *l* KCN o stężeniu 0,22% wagowych. W ciągu 2 godzin przepuszczano przez roztwór i przez masę wypałków powietrze, służące jako czynnik utleniający w reakcji rozpuszczania złota w cyjanku potasowym. Następnie sączono roztwór cyjanku potasowego przez warstwę wypałków i masę filtracyjną. Po odsączeniu powtórnie zalewano wypałki roztworem cyjanku potasowego, przepuszczano powietrze, sączono. Czynności te powtarzano trzy- lub czterokrotnie. Całe cykle trwały od 9 do 90 godzin. Po otrzymaniu roztworu cyjanku potasowego, zawierającego złoto w soli zespolonej, doda-

wano pyłu cynku w celu zredukowania złota do metalu. Osad, złożony z nadmiaru cynku oraz złota, rozpuszczano w kwasie solnym, następnie w wodzie królewskiej, roztwór złota w postaci chlorku złotowego odsączano i redukowano siarczanem żelazawym. Wydzielał się osad metalicznego złota.

Próby wydobycia złota z wypałków odzłoconych metodą cyjanową zakończyły się niepowodzeniem, uzyskiwaliśmy zaledwie ślady złota z każdej próbki. Wyniki cyjanowania wykazują, że wypałki odzłocone zawierają złoto ukryte pod powłoką, nie ulegającą działaniu roztworu cyjanku potasowego.

Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że złoto w wypałkach odzłoconych pokryte jest skorupą nie ulegającą działaniu wody wrzącej pod ciśnieniem normalnym oraz do 4 atmosfer, działaniu roztworu cyjanku potasowego, wody bromowej oraz rozcieńczonych roztworów kwasu solnego i wody chlorowej. Bardzo mało działa na skorupę zimny kwas siarkowy, stosowany w ciągu trzech godzin.

Ogrzewanie ze stężonym, gorącym kwasem siarkowym powoduje rozbicie skorupy otaczającej ziarna w wypałkach odzłoconych i umożliwia przeprowadzenie złota do roztworu metodą Plattnera. Analiza badanych wypałków odzłoconych wykazała obecność 15 g złota na tonę, a więc z pomocą kwasu siarkowego i tu uzyskaliśmy całkowite wydobycie złota z wypałków.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

STRESZCZENIE.

Do odzłoconych wypałków rudy arsenowej ze Złotego Stoku zastosowano, dla wydobycia złota, metodę cyjanową, bromowanie, metodę chlorową Plattnera, specjalnie przygotowując wypałki przed stosowaniem tej ostatniej. Wstępne przygotowanie wypałków polegało tu na parogodzinnym traktowaniu ich zimnym, ok. 50% kwasem siarkowym, wodą wrzącą pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 4 ata oraz na ogrzewaniu w ciągu 3 godzin z ok. 50% kwasem siarkowym. Stwierdzono, że tylko ostatni sposób daje możność wydobycia całej ilości złota z wypałków, inne doprowadzają najwyżej do 40% wydajności (ogrzewanie wstępne z wodą pod ciśnieniem), metoda cyjanowa i bromowanie zawiodły zupełnie.

RÉSUMÉ.

Afin d'extraire le reste d'or contenu dans le minerai d'arsène grillé et dédoré provenant de Złoty Stok on l'a traité avec du brome ainsi que par le procédé cyanique de Plattner. Seule cette dernière méthode permet d'atteindre une extraction totale de l'or, à condition toutefois de chauffer le matériel au préalable pendant 3 heures avec de l'acide sulfurique env. 50 p. c. porté à l'ébullition.

La digestion préliminaire du minerai par le même acide à froid, tout comme celle avec de l'eau bouillante sous pression atmosphérique ou bien encore en autoclave (4 ata) donnent toutes des résultats beaucoup inférieurs: 40 p. c. d'extraction constituent dans ce cas le maximum. On peut l'atteindre quand la digestion par l'eau en autoclave précède la chloruration.

Institut de Chimie Physique
Ecole Polytechnique Supérieure
de Varsovie.

PRZYPISY.

1) W. Tomassi i W. Palczewska. Przegl. Chem. 6 136 (1948).

2) M. Struszyński. Analiza Jakościowa, t. 1. Warszawa 1939.

3) Wg. Lunge-Berl, Chem.-Technische Untersuchungsmethoden, wyd. 8, t. 2, Berlin 1921.

INŻ. STANISŁAWA TROJOK
Laboratorium Badawcze
P. F. Z. A. Chorzów

Prace nad otrzymywaniem tiomocznika

Etudes sur la synthèse de la thiourée.

Kondensacja tiomocznika z formaldehydem prowadzi do powstawania cennych sztucznych żywic i mas plastycznych odznaczających się tym, że są hydrofobowe, w przeciwstawieniu do hydrofilnych kondensatów mocznika z formaldehydem. Wadę tych żywic — czas utwardzania o wiele dłuższy niż produktów kondensacji mocznika, udało się ominąć w ten sposób, że do reakcji z formaldehydem jest obecnie brana mieszanina tiomocznika i mocznika w takim stosunku, by zachowane były cechy hydrofobowe, a więc łatwość odwadniania produktu, a jednocześnie czas jego utwardzania — możliwie skrócony.

Tiomocznik jest również potrzebny do syntezy p-aminobenzeno-sulfaminotiazolu, skutecznego leku znanego pod nazwą Cibazol.

Te i liczne inne zastosowania tiomocznika spowodowały wzrost zainteresowania tym produktem. Nasza fabryka otrzymała polecenie opracowania metody jego otrzymywania.

Według danych z literatury tiomocznik zasadniczo można otrzymać przez działanie siarkowodoru na cyjanamid, z CaS lub $Ca(SH)_2$ i azotniaku, wreszcie drogą izomeryzacji NH_4CNS. Nadto metodą stosowaną ostatnio w Niemczech i opisaną w raportach Komisji Alianckich, która produkcję

tiomocznika łączy z wytwarzaniem NH_4CNS ze stężonego amoniaku i CS_2 pod ciśnieniem. Odpadkowy $(NH_4)_2S$ z tej reakcji i H_2S (z produkcji CS_2) służą do otrzymywania kwaśnego siarczku wapnia, z którego i z cyjanamidu otrzymywano tiomocznik.

Laboratorium P. F. Z. A. w Chorzowie rozpoczęło swe badania, opierając się na patencie niemieckim nr 74800 z 1944 r., próbami otrzymania tiomocznika z cyjanamidu i siarczku amonowego. Uzyskane wyniki w skali laboratoryjnej były zadowalające. W sierpniu 1946 r. przystąpiono do półprodukcji (ok. 5 kg/doba).

Roztwór cyjanamidu otrzymywano przez ługowanie azotniaku wodą; $CaCN_2$ hydrolizuje się przy tym na H_2CN_2 i wodorotlenek wapnia. Należy możliwie ograniczyć polimeryzację, prowadzącą do powstawania dwucyjanamidu, który nie reaguje z $(NH_4)_2S$ i zanieczyszcza końcowy produkt.

Warunkami sprzyjającymi polimeryzacji są: środowisko alkaliczne i podwyższona temperatura. Wobec tego hydrolizę azotniaku przeprowadzano w następujący sposób: do wody przez którą przepuszcza się CO_2, tak by odczyn stale był obojętny lub kwaśny, wsypywano porcjami azotniak, uważając by temperatura roztworu nie przekroczyła 30°.

Do utworzonego w ten sposób 4—5% roztworu cyjanamidu, wlewano następnie roztwór siarczku amonowego, który zawierał zawsze nadmiar amoniaku.

Siarczek ten otrzymywano przepuszczając H_2S przez stężony roztwór amoniaku. Siarkowodór wytwarzano w dużej kamionce, działaniem HCl na FeS.

Połączone roztwory cyjanamidu i siarczku amonowego ogrzewano do 70—80° i tę temperaturę utrzymywano przez 4—5 godzin. W tym czasie zachodziła reakcja.

$$CN \cdot NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2 .$$

W celu usunięcia siarczku amonu, który nie wszedł w reakcję roztwór podgrzewano po upływie czasu reakcji powyżej 90° i przepuszczano silny strumień CO_2. Wtedy:

$$(NH_4)_2S + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 + H_2S \uparrow$$

Wytworzony węglan amonowy ulegał całkowitemu rozkładowi w czasie odparowywania. Po tej czynności, gdy roztwór nie wykazał reakcji na S'' następowało sączenie, odparowywanie, krystalizacja i odwirowywanie wytworzonego tiomocznika.

Metoda ta posiadała jednak poważne wady. Przede wszystkim jest ona droga (wysoka cena FeS) i daje niską wydajność (poniżej 50%). Trudno przejść ze skali pół-technicznej na techniczną (trudność ta związana jest z wytwarzaniem H_2S). Obsługa aparatury narażona jest na zatrucie H_2S. Regeneracja siarkowodoru nie zużytego w reakcji nastręcza trudności.

Wobec tego zaczęto opracowywać metodę otrzymywania tiomocznika bez stosowania siarkowodoru.

Przeprowadzone w tym zakresie próby można podzielić na dwie grupy: 1) mieszaninę CaS i $CaCN_2$ wsypywano do wody, przez którą przepuszczano CO_2; 2) do roztworu cyjanamidu dodawano CaS. W obrębie każdej z tych grup doświadczenia były częściowo wykonywane bez dodatku siarki, a część z siarką.

Należy podkreślić, że końcowe odparowywanie roztworu odbywało się we wszystkich próbach bez obniżenia ciśnienia — co powodowało straty tiomocznika. Jak wykazały wykonane doświadczenia, dochodzą one do 20%. Wydajności te zatem w rzeczywistości wyższe są od podanych.

W grupie pierwszej i bez siarki osiągnięto najlepsze rezultaty gdy mieszaninę CaS i $CaCN_2$ wsypywano porcjami do wody, przez którą przepuszczano CO_2 i gdy roztwór był chłodzony tak, by temperatura nie przekroczyła 30°. Przepuszczanie CO_2 trwało tak długo, dopóki H_2S nie zaczął silnie uchodzić (ok. 45 minut). Następnie roztwór ten podgrzewano do 50°, w tej temperaturze wsypywano NH_4HCO_3. Po tej czynności podwyższano temperaturę do 70—80°, którą utrzymywano przez 4 godziny.

W tabeli pierwszej podane są próby, w których uzyskano najwyższą wydajność.

Tabela I.

Nr. próby	$CaCN_2$ g	CaS g	NH_4HCO_3 g	Ilość g tiom. z I krystal	%	Ilość g tiom. z II krystal	%	Wydajność na S z CaS	Wydajność na całkowity N_2
1	100	100 (66%)	150	19	95,1	11	87,8	41,2	51,2
2	90	100 (75,5)	100	16	97,5	10	90,3	31,0	49,0

Bez zmiany poprzednio opisanych warunków pracy, lecz z dodatkiem siarki do mieszanki CaS i $CaCN_2$, uzyskano w dwóch najlepszych próbach wyniki podane w tab. II.

Dodatek siarki zwiększa zatem wydajności liczone na S z CaS i N_2 całkowity.

W doświadczeniu z grupy drugiej, które dało najlepsze wyniki, do złużowanego 100 g $CaCN_2$, dodawano porcjami CaS (100 g), przepuszczając przez roztwór CO_2. Następnie w temperaturze 50° dodano 100 g NH_4HCO_3. Temperatura reakcji wynosiła 70—80°; jej czas trwania 4 godz. Otrzymano wydajność na S z CaS — 44,1%, na całkowity N_2 — 54,7%.

Gdy, jak poprzednio, bez zmiany warunków doświadczenia, przed dodaniem CaS wsypywano siarkę do roztworu cyjanamidu, otrzymano również lepsze wydajności tiomocznika (tab. III).

Siarczek wapniowy nie jest jednak produktem rynkowym, trzeba by go było więc specjalnie produkować do syntezy tiomocznika. Opracowanie metody produkcji CaS i budowa urządzenia stanowiłyby dodatkowe poważne obciążenia.

Duże niedogodności jakie nastręczają metody, znalezione w literaturze i patentach, i które tu opisaliśmy, skłoniły nas do wypróbowania jeszcze jednego sposobu, nie opisanego dotychczas w dostępnej nam literaturze. Sposobem tym jest użycie siarczku sodowego, który jest produkowany w kraju i łatwy do nabycia. Przez zastosowanie odpowiednich metod pracy otrzymano zupełnie zadowalające wyniki i ostatecznie ten sposób został wybrany do użycia na skalę techniczną w instalacji, która będzie wybudowana prawdopodobnie jeszcze w tym roku.

Tabela II.

Nr. próby	$CaCN_2$ g	CaS g	NH_4HCO_3 g	S g	Ilość g tiom. z I. kryst.	% tiom.	Ilość g tiom. z II kryst.	% tiom.	Wydajn. na S z CaS	Wydajn. na całkowity N_2
1	100	70	150	10	25	96,2	6	98,0	50,0	53,9
2	150	90	150	10	31	98,0	15	93,7	56,1	53,3

Tabela III.

Nr. próby	$CaCN_2$ g	CaS g	NH_4HCO_3 g	S g	Ilość g tiom. z I kryst.	% tiom.	Ilość g tiom. z II kryst.	% tiom.	Wydajn. na S z CaS	Wydajn. na całkowity N_2
1	150	100	100	5	42	96,2	11	93,0	63,5	60,0
2	150	90	150	7	34	99,6	15	96,6	61,1	56,5
3	150	90	150	3	51	96,6	—	—	62,1	58,1
4	150	90	150	7	45	97,3	11	96,7	62,5	65,0

RESUMÉ.

L'auteur résume les résultats du contrôle expérimental de quelques synthèses de la thiourée poursuivies afin de choisir la méthode d'après laquelle sera réalisée la production industrielle de ce composé.

La fabrication à partir de la cyanamide et du sulfure d'ammonium est trop coûteuse, car on n'atteint que des rendements médiocres (inférieurs à 50 p. c.) et le prix du FeS pour obtenir le sulfure hydrogène est trop élevé. En plus la production du H_2S, sa manutention et la régénération de la partie du gaz non absorbé par la réaction sont onéreuses.

En substituant au H_2S le sulfure de calcium on obtient des résultats beaucoup meilleurs (rendement optimum dans les conditions décrites en détail par l'auteur — 63,5%); mais la nécessité de préparer le CaS — produit dont le marché polonais ne dispose pas — entraîne une augmentation sensible des frais d'installation.

La méthode élaborée à la fabrique P. F. Z. A. à Chorzów emploie la cyanamide calcique et le sulfure de natrium comme matières premières. Des raisons techniques et économipues l'ont fait adopter comme base du projet de l'installation industrielle qui sera mise en marche probablement encore cette année-ci.

PRZEGLĄD LITERATURY

CHEMIA FIZYCZNA.

Temperatura wrzenia węglowodorów aromatycznych. K o z ł o w. Nieftianoje Choziajstwo nr 9 (1947).

Temperatura wrzenia organicznych związków jest charakterystyczną stałą fizyko-chemiczną, która zależy od składu chemicznego, ciężaru drobinowego, budowy drobiny, spółczynnika asocjacji itd. Według K o p p a temp. wrzenia jest własnością addytywną.

Zależność temp. wrzenia od ciężaru drobinowego ujmują liczne empiryczne wzory. Jej związek z temp. krytyczną wyraża prawo G u l d b e r g a, a z ciepłem wrzenia wzór T r u t o n a. Związek z napięciem powierzchniowym jest podany w pracy M a k r u s z i n a, z refrakcją drobinową — u N i e k r a s o w a.

W ostatnich czasach przedstawiono empiryczne wzory dla obliczania temp. wrzenia, z których najwięcej na uwagę zasługują prace: N i k o l s k i e g o, F r e n s i z a, A t j e n a, B a r s z o t a, K i n n e j, M e s z k j e l a, E r l o f f a, K ł o d ż a, U f i m e j e w a. Wzór F r e n s i z a jest najdokładniejszy, ale daje możność obliczenia temp. wrzenia tylko parafinowych węglowodorów (z dokładnością do 0.3°). Przy pomocy wzorów otrzymuje się dane przybliżone. Ich niedociągnięciem jest trochę sztuczny charakter spółczynników.

Praca K o z ł o w a jest oparta na następujących założeniach:

1) Drobinę aromatycznego związku rozpatrujemy jako zespół pewnej liczby podstawowych elementów, które znajdują się pomiędzy sobą w złożonym fizyko-chemicznym działaniu. Elementami tymi są rodniki; np. toluen składa się z fenylu C_6H_5 i metylu CH_3.

W większości wypadków nie udało się dotychczas znaleźć matematycznej zależności pomiędzy temp. wrzenia i składem chemicznym związku. Zależność temp. wrzenia od budowy związku jest ciekawa dla teoretyka i dla praktyka. Jej znalezienie mogłoby wpłynąć na zrozumienie natury sił drobinowego połączenia i budowę organicznej drobiny. Otrzymalibyśmy też możność obiektywnego rozglądnięcia się w olbrzymim materiale praktycznym i skontrolowania empirycznie znalezionych temp. wrzenia, podawanych często całkiem różnie przez różnych badaczy.

Należy tu określić wpływ każdej grupy na temp. wrzenia.

Temp. wrzenia benzenu wynosi 80,05°, a uwodornionego pierścienia benzenowego, czyli cykloheksanu 80.80°. Zatem liczba atomów wodoru nie posiada istotnego wpływu na temp. wrzenia. Na podstawie tego, można sądzić, że wpływ wywierają inne podstawniki. Rzeczywista wielkość spółczynnika może być określona z różnicy rzeczywistych, doświadczalnie określonych temp. wrzenia jednopodstawnych pochodnych, a temp. wrzenia czystego benzenu:

$$K = A - B \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

W ten sposób można obliczyć udział dla każdego podstawnika w pierścieniu benzenowym. Pewne z nich podano w tab. 1.

T a b e l a 1.

Pierścień benzenu	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	i-C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}
80,05°	30,60	56,10	79,20	72,40	100.6	122

2) Temperatura wrzenia związków aromatycznych jest własnością addytywną określoną własnościami składników, wchodzących w skład danej drobiny. Zatem temp. wrzenia jest sumą udziałów wszystkich składników tworzących daną drobinę:

$$T = A_n + B_n + C_n + D_n \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

gdzie n odpowiada liczbie poszczególnych składników, występujących w danym związku.

Twierdzenie to również jest wyprowadzone na podstawie eksperymentalnych danych.

3) Na temp. wrzenia określoną addytywnymi własnościami posiada wpływ wewnętrzno-drobinowe działanie wzajemne podstawników, którego stopień zależy od ich chemicznych własności, ich liczby i położenia w pierścieniu benzenowym. W większości wypadków znaleziona doświadczalnie temp. wrzenia różni się wyraźnie od określonej na podstawie wzoru 2. Powodem tego jest wzajemne oddziaływanie podstawników.

Oddziaływanie to i jego wpływ na temp. wrzenia dotychczas nie są dostatecznie opracowane. Autor zajął się tą sprawą, wychodząc z następujących założeń.

U jednopodstawionych pochodnych benzenu występuje wzajemne oddziaływanie pomiędzy podstawnikiem a pierścieniem benzenowym. Wpływ tego oddziaływania na temp. wrzenia jest objęty podanym poprzednio dla takiego rodnika udziałem temperaturowym. Całkiem inna sytuacja powstaje, gdy wprowadzi się drugi podstawnik. W tym wypadku znanym jest oddziaływanie tego drugiego podstawnika na jądro benzenu, lecz oprócz tego jest wzajemne oddziaływanie obu podstawników pomiędzy sobą i związana z tym zmiana ich własności. Oddziaływanie to odbija się na fizyko-chemicznych własnościach ciała, zatem i na temp. wrzenia. Dlatego spółczynnik wzajemnego oddziaływania podstawników na temp. wrzenia jest różnicą wielkości określonej na podstawie addytywności wg. wzoru (2) i doświadczalnie znalezionej temp. wrzenia.

$$u = T_{addyt.} - T_{eksper.}$$

Przy orto, meta i para podstawnikach odchylenia obliczeń od danych doświadczalnych charakteryzują dane położenia. W wypadku wielopodstawnych odchylenia te charakteryzują sumę działań podstawników na siebie. Wielkość określonych spółczynników oddziaływania par podstawników na addytywnie obliczoną temp. wrzenia jest równa wielkościom podanym w tabeli 2.

T a b e l a 2.

	CH_3— CH_3	CH_3— C_2H_5	CH_3— C_3H_7	CH_3— i-C_3H_7	CH_3— C_4H_9	C_2H_5— C_2H_5	$(CH_3)_3C$— CH_3	C_3H_7 i-C_3H_7
orto	—3.25	—2.0	—4,8	—7,0	—13,0	— 6.8	—10,	—18,73
meta	—2,05	—5,25	—7,3	—7,3	—16,0	—10,8	—12,6	—18.73
para	—2,85	—4.25	— 6,8	—6,1	—15,26	— 7,7	— 9.6	—13.73

Na podstawie tych danych można przedstawić dokładny wzór dla obliczenia temperatur wrzenia związków aromatycznych w następującej postaci:

$$T = A_n + B_n + C_n \ldots\ldots + (a_n + b_n + c_n \ldots), \ldots\ldots \quad (3)$$

gdzie A, B, C, ... to udziały podstawników w drobinie, natomiast a, b, c, ... — współczynniki wzajemnego oddziaływania podstawników pomiędzy sobą; n — liczba jednakowych podstawników występujących w związku.

Wzór (3) daje możność obliczania temp. wrzenia różnych połączeń benzenu. Dla przykładu podajemy tu obliczenie np. dla 1,3 - dwuetylo - 5-etylobenzenu o znalezionej doświadczalnie temp. wrzenia 185°. Związek ten składa się z 4-ch rodników: pierścienia benzenowego, 2-ch grup metylowych i grupy etylowej. Położenie podstawników jest następujące: grupy $CH_3 - CH_3$ są w położeniu meta, takim samym, jak grupy $CH_3 - C_2H_5$. Temp. wrzenia obliczona wg. wzoru (3) wynosi:

$$T = 80.05 + 56.06 + (30.6 \cdot 2) - [(2.05 \cdot 1) + (5.25 \cdot 2)] = 184.8^\circ.$$

Na podstawie otrzymanych danych można wyprowadzić wnioski następujące:

1) Temp. wrzenia związków aromatycznych jest własnością addytywną i jest podniesiona wpływem budowy konstytuc. Stopień tego wpływu zależy od wzajemnego oddziaływania podstawników. Np. dwie grupy metylowe w położeniu orto podwyższają temp. wrzenia obliczoną na podstawie addytywnych własności. W położeniu meta i para obniżają ją.

2) Wpływ oddziaływania zwiększa się ze wzrostem ilości atomów węgla w podstawnikach. Np. grupy:

$CH_3 - CH_3$	obniżają temp. wrzenia	o 2,05°
$CH_3 - C_2H_5$	„ „ „	o 5,25°
$CH_3 - C_3H_7$	„ „ „	o 7,3°
$CH_3 - C_4H_9$	„ „ „	o 16,0°

Im większa ilość podstawników, tym większy wpływ wywierają one na temp. wrzenia.

3) Przedstawiony wzór można zużytkować dla dokładnego określenia temp. wrzenia jeszcze nie syntezowanych węglowodorów aromatycznych oraz dla sprawdzenia danych doświadczalnych. Podana metoda może też służyć dla określenia innych fizyko-chemicznych własności, jak ciężaru właściwego, refrakcji, ciepła parowania itd. Poniżej załączone zestawienie podaje dla różnych związków aromatycznych temp. wrzenia, obliczone i znalezione doświadczalnie.

	Temperatura wrzenia	
	Oblicz.	Znalez.
Toluol	110,65	110,65
o-ksylol	144,5	144,5
m-ksylol	139,2	139,2
p-ksylol	138,4	138.4
1, 2, 3-trójmetylobenzen	176,3	176.1
1, 2, 4- „	170,2	169,2
1, 3, 5- „	165,7	164.6
1, 2, 3, 4-czterometylobenzen	205,25	205
1, 2, 3, 5- „	199,95	198
1, 2, 4, 5- „	199,55	195,9
		195.92
Pięciometylobenzen	232,55	231,9
Sześciometylobenzen	262,25	263.6
Etylobenzen	136,15	136,15
1, 2, 5-trójmetylo-4-etylobenzen	214.8	211
1, 3, 5- „ 2 „	213,55	211—14
o-2-metylobenzen	185.45	184,4
m-dwumetylobenzen	181,55	180,5
		180—82

	Temperatura wrzenia	
	Oblicz.	Znalez.
p-dwumetylobenzen	184,55	182—8
1-metylo-3, 4-dwuetylobenzen	206.55	201—3
1- „ 3, 5 „	201,65	200,0
1- „ 3, 6 „	207.9	205,7
1, 2, 3-trójetylobenzen	224.05	—
1, 2, 4- „	203.15	217.7
1, 3, 5- „	216,25	216
1, 2, 3, 4-czteroetylobenzen	254,95	251,1
1, 2, 4, 5- „	254.05	248,50
1, 2, 3, 5- „	251,05	247
Pięcioetylobenzen	257,15	277
Sześcioetylobenzen	292.58	296
Propylobenzen	159.2	159,2
		184
1-metylo-2-propylobenzen	185.0	184,6
1- „ 3 „	182.5	182.5
1- „ 4 „	183,0	182—3
1, 2-dwumetylo-4-propylobenzen	211,50	209.0
1, 3- „ 5 „	203,75	206—10
1, 4- „ 2 „	205,95	206—7
1, 3- „ 4 „	205,95	206—8
1, 2, 4-trójmetylo-5-propylobenzen	229.45	226—8
1, 3, 5- „ 2 „	227,5	220—1
1-metylo-2-etylobenzen	164,75	164.8
1- „ 3 „	161,5	161,5
1- „ 4 „	162,5	162,5
1, 2-dwumetylo-4-etylobenzen	191,1	189
1, 3- „ 4 „	191,05	186—7
1, 3- „ 5 „	184,3	184,3
1, 4- „ 2 „	187,25	185,6
1, 2, 4-trójmetylo-5-etylobenzen	214,8	210—11
izopropylobenzen	152.4	152,4
1-metylo-2-izopropylobenzen	176	175—6
1- „ 3 „	175,7	175,6
		175,0
1- „ 4 „	176.9	176,9
1, 2-dwumetylo-4-izopropylobenzen		
1, 2, 4-trójmetylo-5-izopropylobenzen	224,15	221—2
o-dwuizopropylobenzen	204	204
m- „	204	204
p- „	209.0	205—9
1-metylo-3, 5-dwuizopropylobenzen	220,6	215—18
1- „ 2, 4 „	226,5	215—18
1, 2, 4-trójizopropylobenzen	243,8	237,4
1, 3, 5- „	238,8	234,6
1-metylo-2, 4, 6-trójizopropylobenzen	249,4	252
1, 2, 4, 5-czteroizopropylobenzen	267	260
n-butylobenzen	183,06	183
1-metylo-2-n-butylobenzen	200,6	200—1
1- „ 3-n „	197,66	197—8
1- „ 4-n „	198,4	198,4
czterobutylobenzen	169	169

(Zb. Jarnuszkiewicz).

CHEMIA ANALITYCZNA. LABORATORIUM.

Wpływ ładunku na sicie na wyniki analizy sitowej piasków naturalnych. F. A. Shergold. Analyst, 72, 126, (1947).

Ilość materiału nasypanego na sito może poważnie wpłynąć na dokładność analizy sitowej. Próbki powinny być ogólnie biorąc możliwie jak najmniejsze. Wpływ ilości materiału nałożonego na sito jest w znacznym stopniu określony przez zawartą w nim ilość cząsteczek o wielkości zbliżonej do wielkości otworów sita, a mianowicie takich, które są zaledwie trochę większe od

oczek; zależy również od kształtu cząsteczek: materiał w postaci płatków jest trochę trudniej przesiać, niż materiał złożony z bryłek w kształcie zbliżonym do kuli, a cząstki wydłużone odsiać bardzo trudno. Lepiej zmniejszyć ilość materiału na sicie, niż wydłużać czas przesiewania. Jeżeli sita nie są przeładowane, nie potrzeba dłużej wstrząsać ponad zwykle przyjęty czas 9 min., chyba, że jest wymagana duża dokładność. Teoretycznie biorąc przeciążenie zależy od ilości cząstek o wielkości ziarn zbliżonej do wielkości oczek, przypadającej na 1 otwór sita, praktyczne badania wykazują jednak, że przy danej amplitudzie ruchu wstrząsającego sitem, łatwiej jest przeciążyć sita o większych niż o drobniejszych oczkach.

Przy analizie sitowej piasków naturalnych na 1 sicie, ciężar próbki powinien być dobrany tak, by po odsianiu pozostawało nieprzesianego materiału:

Nr sita według norm brytyjskich:	7	14	25	52	100	200
Ciężar pozostałości na sicie w gramach:	150	100	70	50	35	25

Ilości normalne pozostałości na sitach innych wymiarów można obliczyć przez interpolację.

Dla kruszonych piasków i skał, powinno się brać mniejsze ładunki, jeżeli ich cząstki mają kształt mniej korzystny.

Zwykle w wypadku piasków naturalnych wynosi próbka pierwotna 100 do 150 g dla piasku grubego, a 40 do 60 g dla drobniejszego.

Zalecenia oparte na podanej tu pracy włączono do poprawionej normy brytyjskiej dla cementów (B. S. 882 : 1944. Dodatek B). **(A. J. B.)**

Czułość reakcji strącania w rozcieńczonych elektrolitach. R. K. Mc Alpine. Analyst **72**, 116 (1947).

Przy badaniu czułości reakcji na ołów w próbach w których strącano chlorek lub jodek ołowiu z wodnych roztworów, stwierdzono, że obydwie reakcje są mniej czułe niż wynikałoby z obliczeń opartych o zasadę iloczynu rozpuszczalności. Niezgodności nie są spowodowane tworzeniem się roztworów przesyconych, ani też niezdolnością zaobserwowania wytrącania osadu, lecz wynikają częściowo z przyciągania międzyjonowego a częściowo wskutek tworzenia się jonów $PbCl^{\cdot}$ i $PbJ^{\cdot}$. Jest rzeczą możliwą, że zmniejszona czułość reakcji na jodek ołowiu w obecności kwasu nadchlorowego jest wynikiem przyciągania międzyjonowego, podczas gdy zmniejszona czułość tej samej reakcji w obecności jonów chlorowych pochodzi od tworzenia się jonów $PbCl^{\cdot}$.

Z pomiarów czułości reakcji na chlorek i jodek ołowiu w obecności nadmiaru chlorku względnie jodku potasu i ze znanych danych rozpuszczalności soli ołowiu w wodzie, można obliczyć pozorne wartości stałych dysocjacji jonow $PbCl^{\cdot}$ i $PbJ^{\cdot}$ przyjmując, że chlorek i jodek ołowiu są całkowicei zjonizowane w roztworach wodnych. Wartość stałej dla $PbCl^{\cdot}$ zdaje się leżeć między 0,05 a 0,01 a wartość dla $PbJ^{\cdot}$ między 0,005 a 0,001.

Jak natomiast zaobserwowano przy strącaniu jodku ołowiu nadmiarem nadchloranu Pb, wartość stałej dysocjacji $PbJ^{\cdot}$ wynosi 0.05 — 0,01. Ponieważ przy stosowaniu do wytrącania Pb nadmiaru KJ, towrzenie się jonów kompleksowych, jak np PbJ''_4, może mieć znaczny wpływ na rozpuszczalność PbJ_2, a przy nadmiarze nadchloranu Pb jest mniejsza możliwość tworzenia się jonów innych, niż objęte obliczeniem, należy uznać za bardziej prawdopodobną wartość dysocjacji $PbJ^{\cdot}$ w granicach 0,05 — 0,01.

Jednak z powodu małego wpływu przesycenia i przyciągania międzyjonowego, wartość ta będzie nieznacznie mniejsza. Zauważone zmniejszenie czułości reakcji strącania jodku ołowiu w wypadku dodania jonów azotanowych można wytłumaczyć istnieniem jonu $PbNO^{\cdot}_3$ o większej stałej dysocjacji, niż stała dysocjacji jonu $PbJ^{\cdot}$.

Rozpuszczalność chromianu ołowiu w obecności nadmiaru chromianu można zaniedbać w porównaniu z ilością osadu w wysokości 0,01 do 0,02 mg ołowiu w 50 ml roztworu wymaganą, aby wytworzyła się rozpuszczalna opalescencja. Obliczenia oparte na iloczynie rozpuszczalności dają dokładny rząd czułości reakcji, jeżeli przeprowadza się ją w obecności kwasu nadchlorowego. **(A. J. B.)**

Metody półilościowej analizy nieorganicznej. P. E. Wenger, D. Monnier i A. Piguet. Analyst **72**, 116, (1947).

Autorzy opracowali reakcje oznaczenia Cu szybkimi metodami półilościowymi zgodnie z zaleceniem podanym w drugim sprawozdaniu Komisji Międzynarodowej (Union Internationale de Chimie). Ustalono granice dostrzegalności reakcji Cu z kilkoma odczynnikami i sporządzono tabele, umożliwiające bezpośrednie wnioskowanie o %% zawartości miedzi w analizowanym materiale, gdy daje się zauważyć pierwszy ślad reakcji. Wybrane reakcje powinny być możliwie czułe i jaknajbardziej selektywne. Zbadano: 1) 1% roztwór w 96% alkoholu kwasu rubeanowego, 2) 0.1% wodny roztwór dwuetylodwutiokarbaminianu sodu, 3) 1% roztwór wodny etyloksantogenianu potasu i 4) 1% roztwór alkoholowy benzoinoksymu. Odczynnikami tymi nasycono bibułę, którą następnie wysuszano.

Aby określić granicę czułości reakcji, stosowano szereg wzorcowych roztworów miedzi sporządzonych przez odpowiednie rozcieńczanie wzorca podstawowego. W przypadku badania papierkiem nasyconym kw. rubeanowym granica ta leży przy zawartości ok. 0,0014 g Cu w 1 l roztworu.

Oznaczanie procentowej zawartości Cu w badanych materiałach odbywa się w warunkach analogicznych. Przy tym podstawowy wzorzec powinien zawierać 1 g badanego materiału w 1 l roztworu.

Jeżeli rozpuszczanie próby nie nastręcza trudności, można przeprowadzić oznaczenie zawartości miedzi w ciągu ok. 30 minut. Przy 2—3% Cu w materiale dokładność oszacowania dochodzi do $\pm$ 1%, przy wyższych zawartościach — leży w granicach $\pm$ 5%. **(A. J. B.)**

Anormalne zachowanie się niektórych czynników utleniających. — R. K. Mc Alpine Analyst **72**, 75 (1947).

Na podstawie rozważań nad potencjałami utleniającymi i odpowiednimi reakcjami połowicznymi podchlorynu sodowego, dwutlenku wodoru i nadsiarczanu potasowego należy oczekiwać, że skuteczność nadsiarczanu potasowego jako czynnika utleniającego nie będzie zależała od kwasowości ośrodka, podczas gdy przy redukcji pozostałych odczynników wytwarzają się jony hydroksylowe. Tak więc przy pH = 9 nadsiarczan jest najsilniejszym odczynnikiem utleniającym, a woda utleniona jest tylko nieznacznie silniejsza od podchlorynu sodowego. Jako substancji redukujących używano jonów manganawych, kobaltawo-amonowych i wodorotlenku niklawego.

Stężenia roztworów utleniających były następujące: podchloryn sodowy 1,3 n, woda utleniona 1,7 n a nadsiarczan potasowy nasycony 0,3 n. Teoretycznie powinny

wszystkie 3 odczynniki utlenić jon manganowy poprzez stopień trójwartościowy do dwutlenku manganu, jon kobaltowo-amonowy do jonu kobaltowo-amonowego a wodorotlenek niklawy do tlenku niklowego.

Aby utlenić mangan, dodawano 5 ml każdego z roztworów utleniających do 25 ml roztworu zawierającego 10 mg $Mn^{\cdot\cdot}$, następnie jeszcze 10 ml 5 n amoniaku. Woda utleniona daje natychmiast ciemno-brunatny osad, z wytworzeniem znacznej piany, nadsiarczan — powoli brunatny osad, który ciemnieje. Podchloryn daje podobny efekt, ale przy mieszaniu osad ponownie się rozpuszcza z wytworzeniem słabo purpurowego roztworu; po długim staniu wytwarza się osad ciemnobrunatny. W wszystkich wypadkach wytrącenie jest całkowite, za wyjątkiem roztworu, na który działano podchlorynem.

Do roztworu niklu zawierającego 50 mg niklu dwuwartościowego w 15 ml dodano 5 ml 3 n wodorotlenku sodowego, celem wytworzenia jasno-zielonego osadu. Po dodaniu 5 ml czynników utleniających do próbek po 20 ml występuje przy nadsiarczanie natychmiastowe utworzenie się czarnego dwutlenku niklu, podchloryn sodu utlenia $Ni^{\cdot\cdot}$ prawie tak samo szybko, podczas gdy woda utleniona nie wywołuje żadnych zmian, aż do tej całkowitego rozkładu katalitycznego, dając osad trochę ciemniejszy od pierwotnego wodorotlenku niklawego. Wytrącenie wodorotlenku niklu za pomocą 15 ml 3 n wodorotlenku sodu w obecności 5 ml 5 n chlorku amonowego, 10 ml 5 n wodnego amoniaku i 5 ml roztworu utleniającego daje z nadsiarczanem czarny osad, z podchlorynem zielony wodorotlenek niklawy, a z wodą utlenioną zabarwienie zielone bez utworzenia osadu. Jednak po 15 minutach wytrącenie jest całkowite. Roztwór jonu kobaltawo-amonowego zawierał w 25 ml 10 mg kobaltu dwuwartościowego, 5 ml 5 n roztworu chlorku amonowego i 10 ml 5 n amoniaku. Woda utleniona daje szybko ciemno czerwone zabarwienie; podchloryn tworzy powoli jaśniej zabarwiony roztwór, a nadsiarczan — naprzód roztwór niebiesko-zielony, który ciemnieje, co wskazuje na reakcję pośrednią.

Anormalne zachowanie się podchlorynu z manganem i niklem w roztworze amoniakalnym jest wynikiem pośredniego tworzenia się hydrazyny, silnego odczynnika redukującego, co powoduje ponowne rozpuszczenie się manganu w stanie zredukowanym. Nieznaczne purpurowe zabarwienie należy przypisać obecności koloidalnego $Mn(OH)_3$, gdyż utlenienie do nadmanganianu wydaje się nieprawdopodobne w roztworze silnie zasadowym.

Moc redukującą hydrazyny zbadano na zawiesinie dwutlenku manganu, na wodorotlenku niklawym, na który działano w nieobecności amoniaku podchlorynem i na tlenku niklowym w obecności nadsiarczanu i amoniaku. Stwierdzono, że jon kobaltowo-amonowy nie daje natychmiastowej zmiany zabarwienia, chociaż jego potencjał utleniający znajduje się między potencjałami tlenku niklowego a $Mn(OH)_3$, które dają się łatwo zredukować. Utlenienie jonu kobaltawo-amonowego w obecności hydrazyny nie wykazuje żadnych odchyleń z wodą utlenioną, nadsiarczan jednak daje wolniej zabarwienie czerwone bez pośredniego zabarwienia niebiesko-zielonego. Podchloryn powoduje wyraźne burzenie się z lekkim pogłębieniem zabarwienia. Ta ostatnia reakcja przebiega zgodnie z teorią, że utlenienie hydrazyny do azotu zachodzi łatwiej, niż utlenienie jonu kobaltowo-amonowego.

Przy jakościowym oddzieleniu manganu, niklu, kobaltu i cynku pierwsze strącenie manganu jest najlepiej przeprowadzić w roztworze amoniakalnym za pomocą podchlorynu, ponieważ wytrąca on dającą się zaniedbać ilość kobaltu. Również wytrącenie niklu w przesączu nadmiarem wodorotlenku sodowego pociąga za sobą wytrącenie małej ilości manganu oraz śladów kobaltu; jeżeli używać pozostałych odczynników, wytrąca się znaczna ilość kobaltu, chociaż osad nie zawiera manganu. Szkodliwy wpływ manganu przy badaniu na nikiel da się usunąć przez zastosowanie roztworu kwasu octowego, albo przez usunięcie dwutlenku manganu przed badaniem w roztworze amoniakalnym.

Niedostateczne oddzielenie kobaltu od manganu i niklu przy użyciu nadsiarczanu zależy od równoczesnego wytrącenia koloidalnego wodorotlenku kobaltowego z dwutlenkiem niklu, a nie z wodorotlenkiem niklu. Tworzenie się koloidalnego wodorotlenku niklawego przy zastosowaniu wody utlenionej ułatwia rozkład nadmiaru wody utlenionej, co zachodzi mniej łatwo w nieobecności amoniaku.

(A. J. B.).

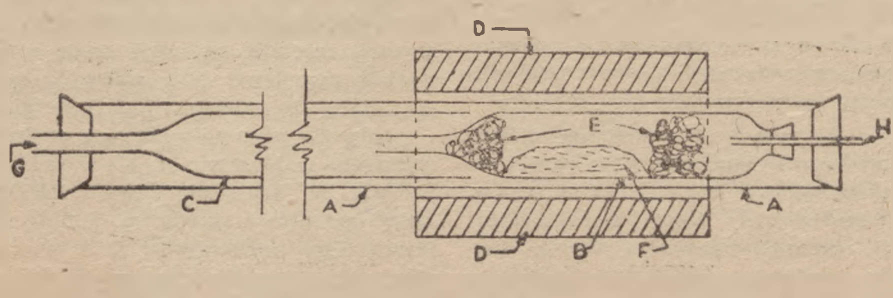
Prosty aparat do sublimowania. J. Pitha. Analyst **72**, 126 (1947).

Przyrząd składa się z rury pireksowej o średnicy zewnętrznej 55 mm i długości ok. 120 cm (A) i umieszczonych wewnątrz niej rur (B) i (C) z tego samego materiału. Średnica zewn. ostatnich wynosi 45 mm. Jeżeli jednak jest przeznaczony do pracy w temp. przekraczających 480° C, należy pireks zastąpić kwarcem lub vycorem.

Długość rury (B) jest równa ok. 60 cm, jeden z końców zwężony do 20 mm, a drugi — przygotowany do zamknięcia korkiem (gumowym nr 8). Rura (C) stanowi odbieralnik długości 50 cm, jej otwarty koniec przylega do (B), której zwężona część winna sięgać ok. 30 cm wgłąb (C). Swym odciągniętym końcem rura (C) jest osadzona na korku w (A).

Piec (D) ma 45 cm długości, a średnica otworu jest równa ok. 6 cm. Posiada on uzwojenie izolowane wełną mineralną i pokryte azbestem. Transformator zmienny pozwala odpowiednio regulować temperaturę.

Po rozgrzaniu pieca z rurą (A), należy w niej umieścić odbieralnik (C) i połączyć jego koniec (G) z próżnią lub z aspiratorem. W (B) zostaje umieszczony materiał do sublimowania (F) pomiędzy tamponami z waty szklanej (E). Wkładamy ją odciągniętym końcem w (C) i umocowujemy w (A), jak podano na szkicu. Rurką (H) można, w razie potrzeby przepuszczać dowolny gaz.



W aparacie tym otrzymywano z dobrą wydajnością bardzo czyste sublimaty As_2O_3 i P_2O_5. Uzyskano również w ciągu 90 minut 350 g krystalicznego sublimatu SeO_2 (w strumieniu O_2 z dodatkiem tlenku azotu).

(A. J. B.).

TECHNOLOGIA ORGANICZNA.

Vinyon N. — Nowe włókno sztuczne. Chem. Eng. 120. (1948), i Chem. Eng. News, **26**. 746 (1948).

Odznacza się niezwykle cennymi właściwościami: wielka wytrzymałość mechaniczna, niepalność, wyjątkowa odporność chemiczna. tak na działanie kwasów. jak i zasad, minimalna absorpcja wody, odporność na pleśnienie i gnicie. Dzięki swoim własnościami włókno to znajdzie zapewne wiele zastosowań tak technicznych jak i domowych. Chemicznie jest to kopolimer chlorku winylu z akrylonitrylem, o zawartości 56—60% chlorku winylu. Przędzie się z roztworu w acetonie w t. 75—100°, po wyparowaniu acetonu włókno jest rozciągane w t. 120° na 900—1300% i następnie stabilizowane w strumieniu gorącego powietrza. **(E. B.)**

Ulepszenie kauczuku syntetycznego. Chem. Eng. News. **26**. 336 (1948), Chem. Eng. 109 i 163, (1948).

Produkowane dotychczas gatunki kauczuku syntetycznego ustępowały pod niektórymi względami kauczukowi naturalnmu. Mimo ogromnego rozrostu produkcji i ciągłych prac nad ulepszeniem, nie udawało się uzyskać produktu syntetycznego dorównującego naturalnemu. Ostatnio kilka fabryk amerykańskich opracowało metody otrzymywania kauczuku syntetycznego podobno nie tylko dorównującego, ale nawet przewyższającego naturalny w tak ważnej własności jak odporność na ścieranie. Metody te polegają na zastosowaniu polimeryzacji w niskich temperaturach, zamiast dotychczas stosowanych około 50°. Polimeryzacja w niskich temperaturach przebiega bardzo wolno. W temperaturze kilku stopni powyżej zera potrzeba 10 dni na osiągnięcie tego samego wyniku co w 50° w 12 godzinach. Poniżej zera przebieg jest jeszcze wolniejszy. Wynalezienie katalizatorów przyspieszających pozwoliło na skrócenie czasu do tej samej wysokości co w wyższej temperaturze i tym samym na zastosowanie techniczne. Stosuje się normalne mieszaniny styrenu i butadienu. Kauczuk otrzymany przy 2—5° posiada wytrzymałość na ścieranie o 40% wyższą niż normalny amerykański kauczuk syntetyczny GR-S. Polimeryzacja w —10° do —18° (O°F) daje kauczuk jeszcze lepszy. przewyższający własnościami naturalny.

(E. B.)

RÓŻNE.

Wybitne osiągnięcia radzieckiej nauki w dziedzinie chemii. Prof. dr K. Żygacz.

Nagrodę im. Stalina za prace naukowe otrzymało w roku 1947 45 uczonych radzieckich, wśród których wybitne miejsce zajmują naukowcy-chemicy.

Nagrodę I stopnia przyznano znanemu na całym świecie uczonemu, profesorowi uniwersytetu państwowego w Moskwie, akademikowi M. Zielińskiemu i jego uczniowi, profesorowi tegoż uniwersytetu M. Gawriłowowi, chemiko-organikom. Wyniki ich wieloletnich badań w dziedzinie chemii białek zostały ogłoszone w 1947 r. w pracy: Obecny stan zagadnienia cyklicznej natury połączeń aminokwasów w cząsteczce białka.

Poznanie budowy i synteza ciał białkowych są zasadniczymi zagadnieniami wiedzy przyrodniczej w chwili obecnej. Przyjęta dawniej teoria struktury ciał białkowych. zgodnie z którą budowę ich cząsteczek przedstawiano w postaci układu łańcuchowego połączonych pomiędzy sobą aminokwasów — nie była zadawalająca. Na jej miejsce akademik Zieliński wysunął nową — opartą na przyjęciu pierścieniowych układów aminokwasów. Pogląd ten został w pełni uzasadniony przez nagrodzonych uczonych, którzy wykonali dużą ilość prac. rozwiązujących najistotniejsze zagadnienia dotyczące się nowej teorii.

Wyniki prac akad. Zielińskiego i prof. Gawriłowa posiadają doniosłe znaczenie dla biochemików i fiziologów, bowiem wyjaśniają szereg zasadniczych kwestii związanych z chemizmem białek i ich przemianami. a także stwarzają ogromne możliwości syntezowania tych ciał.

Stalinowskie nagrody II stopnia otrzymało 5 chemików.

Przyznano ją profesorowi państwowego uniwersytetu w Moskwie, członkowi-korespondentowi Akademii Nauk ZSRR, K. Koczeszkowowi za badania naukowe na polu związków metaloorganicznych, wyłożone w ogłoszonych w 1947 r.: Metodach syntezy związków metaloorganicznych pierwiastków 4-ej grupy. Jest to jedyna w literaturze światowej monografia dotycząca się tych problemów. Autor opracował temat wyczerpująco, zarówno teoretycznie i metodologicznie, jak również od strony doświadczalnej; opisał nowe typy i pewne nowe klasy zw. metaloorganicznych (ołowiu, cyny, krzemu, krzemu-litu i krzemu-magnezu); nie tylko wykonał syntezy, lecz podał również podstawy teoretyczne metod ich przeprowadzenia.

Młody uczony, członek korespondent Ak. Nauk ZSRR. I. Knunijanc został nagrodzony za całokształt badań w dziedzinie chemii organicznej, których wyniki były ogłaszane w 1946 i 47 r. w szeregu prac, a mianowicie: Sposoby wprowadzenia fluoru do związków organicznych. O wzajemnym działaniu tlenków alifatycznych i fluorowodoru, O reakcjach tlenków organicznych ze związkami fosforowodorowymi. Prof. Knunijanc opracował nowy, oryginalny i prosty spsób fluorowania zw. organicznych. który dawniej uważano za niemożliwy do przeprowadzenia.

Profesor moskiewskiego inst. technologicznego przemysłu spożywczego J. Kupric otrzymał nagrodę im. Stalina za opracowanie podstaw teoretycznych procesów technicznych młynarstwa; wyłożył je w monografii: Podstawy fizyko-chemiczne mielenia ziarna. Zagadnienie rozdrabniania ziarna zostało tu po raz pierwszy opracowane z punktu widzenia chemii fizycznej. Po wieloletnich badaniach autor dał przemysłowi młynarskiemu naukowo uzasadnioną metodę kondycjonowania ziarna przed przemiałem. Ustalił granice obszaru maksymalnej zawartości wilgoci, odpowiadającej najlepszemu przebiegowi rozdrabniania ziarna. Prace prof. Kuprica pozwalają znacznie poprawić mąką z gatunkowych przemiałów pszenicy i żyta, wskazują sposoby zmniejszenia potrzebnej do mielenia ilości energii elektrycznej.

Nagroda przypadła również profesorowi państw. uniwersytetu w Moskwie A. Nowosiołowej za doniosłe badania w dziedzinie chemii pierwiastków rzadkich. Spisy laureatów nagrody im. Stalina obejmują także profesora tegoż uniwersytetu A. Tierentiewa, który ją otrzymał za opracowanie nowej metody syntezy związ-

ków organicznych, ogłoszonej w pracy: Siarkowanie związków acydofobowych (1947).

Nowe wybitne odkrycia dokonane przez działaczy radzieckiej nauki chemicznej wzbogaciły wydatnie tę dziedzinę wiedzy.

(Radzieckie Biuro Inform.)

Wiedza na usługach Przemysłu. Ivor B. N. Evans. Głos Anglii, nr 24 (85), (1948).

W 1937 roku brytyjskie departamenty rządowe wraz z Departamentem Badań Naukowych i Przemysłowych wydały około 4 milionów funtów na przeprowadzenie badań. W tym roku wydatki wyniosą 70 milionów funtów. Równocześnie przedsiębiorstwo przemysłowe zupełnie niezależnie od rządu wydały na swe badania w 1938 r. nie mniej niż 6 milionów funtów, obecnie zaś wydają ponad 30 milionów funtów. Tak więc wydatki na badania praktyczne wzrosły z 10 milionów funtów rocznie w 1938 r. na ponad 100 milionów funtów w 1948 r., co stanowi dziesięciokrotny wzrost wkładów. Zatrudnionych w naukowo-badawczej pracy jest obecnie około 70 000 osób. Badania praktyczne i badania przeprowadzane w przemyśle stały się jednym z poważniejszych zainteresowań W. Brytanii. (Z.)

Fale ultradźwiękowe o wysokiej intensywności. R. W. Porter. Chem. Eng. 100. (1948).

Elektryczne generatory fal ultradźwiękowych, dają fale o niskiej intensywności. Mają one głównie zastosowanie do wyrobu instrumentów do badania metali na skazy wewnętrzne, lub do pomiaru grubości. Mają one również zastosowanie w skali laboratoryjnej n. p. do wytwarzania emulsji. Niewielka energia tych fal nie pozwalała na ich przemysłowe zastosowanie.

Obecnie wypuszczono nowy generator fal dźwiękowych, oparty na tej samej zasadzie co normalne syreny. Szybko wirujący krążek syreny poruszany jest turbiną napędzaną sprężonym powietrzem. Około 50 do 70% energii sprężonego powietrza zamienić można na energię fal głosowych. Generator ten pozwala na wytworzenie fal o częstotliwości 1 000—200 000 drgań na sek. i o mocy 100—170 decybelów. Urządzenie wypróbowane zostało w szeregu instalacji półtechnicznych przede wszystkim do aglomeracji drobnych cząsteczek ciał stałych i płynnych unoszonych w gazach. Przy odpowiednim doborze frekwencji i intensywności fal, cząsteczki aerosoli poniżej 0,01 mm zbijają się, tworząc skupienia o 0,1 mm średnicy i większej. Zwłaszcza ciecze dają duże skupienia. Skupione, duże cząsteczki oddzielić można potem już łatwo przez osadzanie, n. p. w cyklonach. Pierwsza taka instalacja wypróbowana została w fabryce sadzy z gazu ziemnego na małej instalacji przerabiającej ok. 3300 m^3/godz. Uzyskano wydzielenie około 96% sadzy zawartej w gazie. Dwie fabryki celulozy budują już instalacje do odzyskiwania sody unoszonej przez gazy spalinowe na 67 000 i 120 000 m^3/godz. Prowadzone są studia nad wytrącaniem pyłu z gazów z palenisk pyłowych i nad osadzaniem mgły kwasu siarkowego. Wstępne próby wykazały dużą skuteczność tych fal przy rozpraszaniu mgły, tak że sprawą tą zainteresowała się marynarka wojenna. Prowadzone również próby nad różnymi innymi zastosowaniami. N. p. jedna z fabryk mydła zbudowała półtechniczną instalację do prób suszenia proszku mydlanego. Wibracje udzielane cząsteczkom mydła przez fale dźwiękowe znacznie przyspieszają suszenie. *(E. B)*

KOMUNIKATY

NACZELNA ORGANIZACJA TECHNICZNA.

Sprawozdanie z zebrania Rady Głównej NOT.

Zebranie Rady Głównej NOT, odbyło się pod przewodnictwem prezesa v-min. inż. B. Rumińskiego. Poza członkami Rady Głównej NOT w zebraniu wzięli udział: Główna Komisja Rewizyjna NOT, przewodniczący komisji głównych NOT oraz zaproszeni przedstawiciele prasy technicznej.

Porządek obrad objął: 1. Wybór nowego Sekretarza Generalnego NOT, na miejsce powołanego do M. O. N. kol. inż. Franciszka Ciecióry. Sekretarzem Generalnym NOT został wybrany kol. mgr. inż. Jan Wacław Czarnowski z S. E. P. 2. Zatwierdzenie po wysłuchaniu opinii Komisji Rewizyjnej bilansu za rok 1947 i uchwalenie budżetu na rok 1948. 3. Sprawozdanie Sekretarza Generalnego NOT, kol. Czarnowskiego które objęło okres od 13. 12. 1948 r. oraz zawierało wytyczne pracy Sekretariatu Generalnego NOT na najbliższą przyszłość. W wyniku obrad Rada Główna wezwała stowarzyszenia do podjęcia prac przygotowawczych do III Kongresu Techników Polskich oraz uchwaliła szereg wniosków natury organizacyjnej, a mianowicie: 1) W sprawie wezwania stowarzyszeń do ustalenia wysokości składki członkowskiej na poziomie 100 zł. miesięcznie; 2) w sprawie powołania Komisji NOT: Kulturalno-Rozrywkowej i Bibliotecznej oraz Komisji Morskiej przy Oddziale NOT w Gdańsku; 3) w sprawie ustalenia terminu zwołania II Walnego Zjazdu delegatów NOT na marzec 1949 r.

Księgarnia Techniczna NOT.

Zainicjowana przez Główną Komisję Wydawniczą NOT — Księgarnia Techniczna NOT w dniu 2 kwietnia br. przyjęła formę spółdzielni, której członkami są: Naczelna Organizacja Techniczna i stowarzyszenia techniczne zrzeszone w NOT.

Zadaniem Księgarni będzie zaopatrzenie całego polskiego świata technicznego we wszelkiego rodzaju wydawnictwa, tak krajowe jak i zagraniczne. Dział zagraniczny Księgarni będzie dostarczał na zamówienie czasopisma i książki we wszystkich językach, ze specjalnym uwzględnieniem literatury technicznej sowieckiej.

Księgarnia w najbliższym czasie zorganizuje antykwariat techniczny, w którym wszyscy inżynierowie i technicy będą mogli zostawiać posiadane książki techniczne do sprzedaży komisowej. W dalszym rozwoju Księgarni przewidywane jest zorganizowanie punktów sprzedaży książki technicznej we wszystkich miastach wojewódzkich.

Kierownictwo Księgarni zwraca się do wszystkich inżynierów i techników z apelem o kierowanie zamówień na wydawnictwa techniczne do księgarni NOT i w ten sposób o przyczynienie się do rozwoju nowopowstałej placówki.

KOMITET ORGANIZACYJNY V. ZJAZDU CHEMIKÓW POLSKICH WE WROCŁAWIU.

Komitet Organizacyjny V. Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu komunikuje, że Protektorat nad Zjazdem objęli: Minister Przemysłu i Handlu Obywatel H. Minc, oraz Minister Oświaty Obywatel S. Skrzeszewski.

XXI. KONGRES CHEMII PRZEMYSŁOWEJ.

Kongres odbędzie się w Brukseli 11—19. IX. 1948 r. Zgłoszenia i opłaty za wpis przyjmuje Sekretariat Kongresu (32, rue Joseph II, Bruxelles). Członkowie Kongresu przybywający z krajów, w których przepisy rządowe utrudniają opłatę z góry należności za wpis, mogą ją uiścić w Biurze Kongresu przy przyjeździe do Brukseli. Jednak ich zapisanie się na wycieczki powinno być zgłoszone Komitetowi Org. przed 1. VIII. 48 i opłacone w Sekretariacie najpóźniej w dniu otwarcia Kongresu.

Każdy Członek Kongresu będzie mógł przedstawić najwyżej 2 referaty, których tekst całkowity (najwyżej 250 wierszy z włączeniem tablic, wzorów, rysunków itp.) oraz streszczenie conajmniej 10-wierszowe, powinny być przesłane do Sekretariatu do 1. VIII. 48 w dwóch egzemplarzach maszynopisu na jednej stronie kartek.

STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO.

Sekcja Ogólna.

W czerwcu odbyły się, staraniem Sekcji Ogólnej i Zarządu Oddziału Śląsko-Dąbrowskiego 2 zebrania:

W dniu 1. 6. inż. J. Chodakowski i inż. Hennel przedstawili kolegom wrażenia z Brytyjskiej Wystawy Przemysłowej. Frekwencja ok. 40 osób.

W dniu 13. 6. — uczestnicy wycieczki do Czechosłowacji złożyli sprawozdanie z objazdu czechosłowackiego przemysłu chemicznego. Sprawozdanie ogólne przedstawił mgr Z. Kaszuba, techniczne — inż. K. Laidler. Przybyli koledzy z innych Oddziałów, którzy brali udział w wycieczce, udzielali również informacji i wyjaśnień. Wywiązała się ożywiona dyskusja, która przeciągnęła się znacznie. Ilość uczestników zebrania — ponad 50 osób.

Lista członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Oddział Śląsko-Dąbrowski

przyjętych do Stowarzyszenia dnia 20 maja 1948 r., zgodnie z §§ 9 i 42.
(20 lista dodatkowa do L. 14/46).

Nr ew.	Nazwisko i imię	Dyplom	Miejsce zatrudnienia i zamieszkania
420.	Kulicki Józef	inż. mech.	Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego, Gliwice — Kier. Biura Energetyki — zam. Gliwice, Brzozowa 5, m. 2.
421.	Magas Jan	inż. mech.	„Pekachem" Gliwice, Zwycięstwa 19 — Biuro Studiów — zam. Gliwice, ul. Ziębia 33.
422.	Nadziakiewicz	Dr nauk. tech. inż. chem.	Instytut Naukowo-Badawczy Przemysłu Węglowego, Dział IV. — Kier. Oddziału — Zabrze 3, zam. Zabrze 3, ul. Okrzei 4, m. 2.
423.	Kozłowski Tadeusz	inż. chem.	Instytut Naukowo-Badawczy Przemysłu Węglowego, Dział IV. — Adjunkt — zam. Zabrze 3, ul. Okrzei 2, m. 4.
424.	Ihnatowicz-Romanowska Maria	inż. chem.	Instytut Naukowo-Badawczy Przemysłu Węglowego, Dział VI. — Asystentka — zam. Zabrze, ul. Kasprowicza 3, m. 2.
425.	Kończal Edmund (członek nadzwycz.)	mgr ekon.	Zakłady Chemiczne „Hajduki", Chorzów Batory — Gł. Księgowy — zam. Zabrze, ul. Chrobrego 20.
426.	Tęsiorowski Edward	inż. chem.	Zjednoczenie Przemysłu Materiałów Wybuchowych, Katowice — Inspektor Techniczny — zam. Katowice, ul. Kopernika 13. m. 17.
	Przeniesiony z Oddziału Łódzkiego:		
427.	Słoń Marian	inż. chem.	C. Z. P. Chem., Gliwice — Dyr. Techn. — zam. Gliwice, ul, Mickiewicza 65.
	Przeniesieni z Oddziału Warszawskiego:		
428.	Kornel Alfred	inż.	C. Z. P. Chem., Gliwice — Insp. Główny — zam. Gliwice, ul. Ułańska 2, m. 4.
429.	Tyblewski Henryk	inż. chem.	C. Z. P. Chem., Gliwice — Kier. Oddziału Dokumentacji — zam. Gliwice, ul. Paderewskiego 3.
430.	Korytkowski Jan Edm.	inż. chem.	C. Z. P. Chem., Gliwice — p. o. Dyr. Techn. — zam: Gliwice, ul: Skowrończa 67.
431.	Pillich Jan	inż. chem.	C. Z. P. Chem., Gliwice — Gł. Kom. Oszczędn. — zam. Gliwice, Wrocławska 13, m. 5.

BIULETYN BIBLIOGRAFICZNY

Biblioteki Instytutu Przemysłu Chemicznego

Czytelnia i biblioteka Instytutu Przemysłu Chemicznego (Warszawa — Żoliborz, ul. Łączności 8) są czynne od 9. do 15., w soboty od 9. do 13.

Raporty Komisji Alianckich znajdują się w Bibliotece, gdzie należy się zwracać w sprawach ich przejrzenia, uzyskania odbitek itp. Zamówienia odbitek prac referowanych w wykazach literatury przyjmuje Biblioteka Oddziału Gliwickiego Instytutu Przemysłu Chemicznego (Gliwice, ul. Sowińskiego 11).

Ceny odbitek wynoszą za jedną stronę tekstu:

na papierze format A 4 negatyw	zł 50.—
„ „ format A 4 pozytyw	„ 75.—
„ błonie format 24 × 36 mm, (mikrofilm)	„ 35.—

WYKAZ LITERATURY Nr. 4.

zamknięty na dzień 20. V. 1948 r.

Skróty oznaczają: s — strony, r — rysunki, t — tablice, w — wykresy. Tytuły czasopim podano w ogólnie przyjętych skrótach.

I. Aparatura. Inżynieria chemiczna.

Preparatyka wysokocząsteczkowych polimerów. A. J. Goldberg. Ind. Eng. Chem. 39, 1570, (1947), S. 4, r. 1. Opisane są metody pracy przy otrzymywaniu wysokocząsteczkowych polimerów, a mianowicie: polimeryzacja w masie, w zawiesinie, w roztworze, w emulsji. Następnie podaje autor opis aparatury i wskazówki dla prowadzenia doświadczeń w skali laboratoryjnej i półtechniczej oraz sposób wydzielania otrzymanych polimerów. *(Hwl.)*

Ekstrakcja płynu płynem i par płynem. W. T. Knox, R. L. Weeks, H. J. Hibshman i J. H McAteer. Ind. Eng. Chem. 39, 1573, (1947), S. 9, r. 10, w. 2, t. 1. Opisane są aparatury dla obu w. w. ekstrakcji w skali laboratoryjnej pod ciśnieniem zwykłym i wysokim oraz podane wskazówki dla prowadzenia doświadczeń i pomiarów. *(Hwl)*

Reakcje pod wysokim ciśnieniem. E. L. Clark, P. L. Golden, A. M. Whitehouse i H. H. Storch. Ind. Eng. Chem. 39, 1555, (1947). S. 10, r. 16. Autorzy podają szczegóły konstrukcyjne i doświadczalne dla półtechnicznej aparatury wysokociśnieniowej do badań nad uwadarnianiem węgla. Omówiona jest aparatura dla badania procesów periodycznych, półciągłych i ciągłych. *(Hwl)*

Ocena reakcji przebiegających w fazie gazowej na stałych katalizatorach. H. J. Henrigues. Ind. Eng. Chem. 39, 1564, (1947). S. 7, r. 12. Opisaną jest aparatura i urządzenia dozujące pomiarowe oraz technika pracy przy badaniu w skali laboratoryjnej reakcji przebiegających w fazie gazowej na stałym katalizatorze przy ciśnieniach od 1—50 atm., w wyższych temperaturach. Wskazówki te mają umożliwić naukowe wykorzystanie prowadzonych doświadczeń przez uchwycenie wszystkich parametrów reakcji. *(Hwl)*

Ziemie okrzemkowe. Ich przydatność jako nośników katalizatorów. R. B. Anderson, J. T. McCartney, W. K. Hall i L. J. E. Hofer. Ind. Eng. Chem. 39, 1618, (1947). S. 11, r. 7, w. 3, t. 3. Opis własności szeregu ziem okrzemkowych stosowanych jako nośniki katalizatorów kobaltowych przy syntezie Fischer-Tropscha. Przeprowadzona została analiza składu chemicznego, badanie promieniami Roentgena, oznaczenie wielkości powierzchni oraz objętości por, wykonano powiększenia do 20.000 krotne przy pomocy mikroskopu elektronowego. *(Hwl)*

Suszenie papieru w próżni. N. M. Foote. Ind. Eng. Chem. 39, 1642, (1947). S. 5, r. 1, w. 8, t. 3. Studia nad odciąganiem wilgoci i chłonnością wilgoci papieru przeznaczonego dla wyrobu części radiowych. *(Hwl)*

Powiązanie danych fizycznych i chemicznych dla użytku przemysłu chemicznego. D. F. Othmer. Chim. et Ind. 59, 329, (1948). S. 8, w. 9, t. 1. Podano sposób graficznego przedstawienia za pomocą linii prostych pewnych zależności fizycznych wyrażonych równaniami różniczkowymi. Tablica równań w formie różniczkowej i logarytmicznej. Wykresy prężności pary, ciepła topnienia, zastosowanie stałych krytycznych, ciśnienia pary roztworów subst. nielotnych, rozpuszczalność gazu. *(M. J.)*

Uwagi o pracy pras filtracyjnych. L. Rosiński. Chim. et Ind. 59, 17, (1948). S. 5, w. 2. Dyskusja równań ogólnych dotyczących filtrowania. Warunki pracy pras filtr. pod stałym ciśn. lub przy stałej szybkości przepływu. *(M. J.)*

Uwagi o pracy pras filtracyjnych. II. L. Rosiński, Chim. et Ind. 59, 131, (1948). S. 13, w. 16, t. 7. Omówienie i przedstawienie na wykresach wyników filtrowania soku w cukrowniach: zastosowanie stałego ciśnienia, praca grupowa filtr-pras, racjonalizacja zużycia czasu i płócien. *(M. J.)*

Kondensatory papierowe, impregnowane za pomocą związków chlorowych. Korzyści wypływające z kontrolowanego utlenienia papieru. D. A. McLean. Ind. Eng. Chem. 39, 1459, (1947). S. 5, r. 2, w. 5, t. 4. Zbadano wpływ utlenienia na własności izolacyjne papieru stosowanego do kondensatorów. Stwierdzono polepszenie się tych własności. Odkrycie zastosowano w produkcji przemysłowej kondensatorów. *(R)*

Produkcja arseninu miedziowego. Philip Miller. Ind. Eng. Chem. 39, 1521, (1947). S. 10, r. 6, w. 1. Autor opisuje produkcję metaarseninu miedziowego w skali półtechnicznej (600 funtów dziennie). Otrzymanie tego związku rozpada się na dwa procesy; rozpuszczenia miedzi w chlorku amonu i dodania arszeniku celem

wytrącenia arseninu. Autor dostarcza danych dotyczących projektowania i budowy fabryki w skali półtechnicznej, organizacji personelu, wykorzystania analiz technicznych i sprawozdań. Arsenin miedziowy stosowany jest do zwalczania malarii. *(R)*

Zastosowanie przemysłowe filtrów krzemionkowych. E. Cj. Kominek. Ind. Eng. Chem. 39. 1413, (1947). S. 7, r. 4, w. 7. Filtry krzemionkowe znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, ponieważ zajmują nie dużą przestrzeń i są bardzo skuteczne w działaniu. Wytrącenie wstępne koloidów nie jest konieczne. Uzyskuje się klarowne przesącze wielu roztworów organicznych i nieorganicznych. Możliwa jest szybkość przepływu równa 30,2 l/min i 0,093 m². Chociaż koszty utrzymania filtrów krzemionkowych są wyższe niż filtrów piaskowych; znajdują one szerokie zastosowanie w przemyśle z powodu nadzwyczajnych zalet. *(R)*

O teorii rzeczywistych deformacji. P. O. Paszkow. Zaw. Łab. 2, 216, (1948). S. 4. r. 2. w. 2. Przytoczono sposoby obliczania rzeczywistych deformacji i wykazano różnice w charakterystykach plastyczności, obliczonych rozmaitymi sposobami.

(J. R.)

Radioaktywność w zastosowaniu do kontroli procesów chemicznych. A. P. Schreiber, Chem. Eng. 55. 103, (1948). S. 3, r. 2. Autor rozpatruje parę przykładów zastosowania substancji radioaktywnych: S^{35} przy produkcji wiskozy, kontrola poziomu cieczy w zbiornikach, pomiar gęstości cieczy. Do wszystkich przykładów stosuje licznik Geigera-Muellera. Podaje dwie możliwości ogólne na tle przykładów: dodatek drobnych ilości substancji radioaktywnej do substratów reakcji umożliwia kontrolę poszczególnych etapów produkcji oraz pomiar rozproszonych promieni γ wydzielanych przez substancję radioaktywną a zależnych od charakteru naświetlanej substancji. *(K. T.)*

Przewodnik dla inżyniera — technologa. Kompresor odśrodkowy. IV. I. J. Karassik. Chem. Eng. 55, 118. (1948). S. 4. w. 5, t. 3. Dalszy ciąg artykułów z poprzednich miesięcy. Artykuł zawiera obliczenia energii cieczy, pojemności kompresora, jego mocy oraz chwilowego wzrostu temperatury. *(K. T.)*

Przewodnik inżyniera — technologa. Kompresor odśrodkowy. V. I. J. Karassik, Chem. Eng. 55, 135, (1948). S. 4, t. 6. Końcowy artykuł serii. Sposób znalezienia szeregu ważnych danych z wykresu mocy oraz ciśnienia przy wylocie względem objętości cieczy wchodzącej. *(K. T.)*

Szybka ocena spawanych naczyń. H. How. Chem. Eng. 55, 122 (1948). S. 5, w. 22. Przybliżone obliczenia kosztów spawanych części aparatury. *(K. T.)*

Uproszczony sposób obliczania mieszania. H. E. Serner. Chem. Eng. 55, 127, (1948). S. 4. w. 2. Metoda umożliwiająca obliczenie siły i czasu, potrzebnych do wymieszania cieczy w mniej skomplikowanych wypadkach. *(K. T.)*

II. Chemia fizyczna i nieorganiczna.

Czyszczenie Zr przy pomocy kolumn wymieniających jony. J. A. Ayres. J. Am. Chem. Soc. 69, 2879, (1947). S. 3. w. 1, t. 5. Roztwory $ZrO(NO_3)_2$ w wodzie hydrolizują i zawierają Zr w formie koloidalnego roztworu wodorotlenku. Zanieczyszczenia pozostają w roztworze w formie soli i są zatrzymywane na żywicy kationowej. Adsorpcja koloidalnego wodorotl. Zr na żywicy jest minimalna, tak że roztwory wychodzą oczyszczone od obcych metali z bardzo niewielkim ubytkiem Zr. *(E. B.)*

Wielopostaciowość czerwonego fosforu. W. Z. Roth, T. W. DeWitt i A. J. Smith. J. Am. Chem. Soc. 69, 2881, (1947). S. 4, r. 2, t. 3. Bezpostaciowy P czerwony ulega przy ogrzewaniu przemianom na formy krystaliczne. Stwierdzono istnienie pięciu różnych form

(E. B.)

Teoria i kinetyka specyficznego utleniania. I. Reakcja szczawianu trójwartościowego Mn. F. R. Duke. J. Am. Chem. Soc. 69. 2885, (1947). S. 2. w. 1, t. 1. Teoria utleniania glikoli połączeń pokrewnych oparta na przyjęciu powstawania kompleksów pośrednich. Sprawdzenie przy pomocy pomiarów znikania Mn trójw. z roztworów zawierających kw. szczawiowy.

(E. B.)

Elektroda: jon manganowy — MnO_2. A. W. Hutchison. J. Am. Chem. Soc. 69. 3051, (1947). S. 2, t. 1. Pomiary potencjału w ogniwach $H_2/HClO_4$ — $Mn(ClO_4)_2/MnO_2$ przy różnych stężeniach elektrolitów i stwierdzenie odwracalności elektrody.

(E. B.)

Niejednolitość powierzchni katalizatorów. II. ZnO — Cr_2O_3, MnO — Cr_2O_3, żel Cr_2O_3. H. S. Taylor i Shou-Chu-Liang. J. Am. Chem. Soc. 69, 2989, (1947). S. 3, w. 3, t. 2. Metodyka badania (z powołaniem się na poprzednią pracę) polega na pomiarach adsorpcji w różnych temp. i pod różnym ciśnieniami.

(E. B.)

Studium polarograficzne z mikroelektrodą koło której przepływa elektrolit. O. H. Müller. J. Am. Chem. Soc. 69, 2992, (1947). S. 6, w. 10. Nowa technika polarograficzna, z użyciem stałej mikroelektrody wtopionej w zwężoną część rurki szklanej. Analiza warunków zapewniających odtwarzalność wyników. Omówienie możliwych zastosowań.

(E. B.)

Otrzymywanie pyro- i metafosforanów przez termiczny rozkład fosforanu jednowapniowego. W. L. Hill. S. B. Henbricks, E. J. Fox i J. G. Cady. Ind. Eng. Chem. 39, 1667, (1947). S. 6, w. 3, t. 5. Studia nad przemianami jakim ulega fosforan jednowapniowy zawarty w superfosfacie w związku z ogrzewaniem go celem usunięcia związków fluoru (zastosowanie superfosfatu jako pożywki mineralnej).

(Hwl)

Nadtlenek wodoru o wysokim stężeniu. Własności fizyczne i chemiczne. E. S. Shanley i F. P. Greenspan. Ind. Eng. Chem. 39. 1536, (1947). S. 6, r. 5, w. 4, t. 7. U. S. A. wytwarzają 90% wg. H_2O_2. Jest to płyn bezbarwny o c. wł. 1.393 (18⁰), punkcie wrzenia 140⁰ (rozkład) i punkcie krzepnięcia — 11⁰. Podają szereg własności fizycznych i chemicznych. Najlepszą gwarancją trwałości jest czystość i niska temperatura. Przy 30⁰ traci w ciągu roku 1% akt., O, przy 100⁰ 2% w 24 godz. Na szybkość rozkładu pod wpływem zanieczyszczeń wpływa oprócz temperatury alkaliczność. Roztwory kwaśne są znacznie trwalsze. Zastosowanie w reakcjach organicznych jako środek utleniający i polimeryzujący, jako środek bielący i materiał wybuchowy. Przy używaniu muszą być zastosowane środki ostrożności. Magazynować i przewozić można w zbiornikach z czystego glinu.

(Hwl)

Własności powierzchniowe poliorganosiloksanów. H. W. Fox, Paula W. Taylor, W. A. Zisman. Ind.

Eng. Chem. 39, 1401, (1947). S. 9, r. 1. w. 9, t. 5. Zbadano własności powierzchniowe poliorganosilikonów i zauważono szereg zależności. Obliczono stałą McLeoda i parachory oraz przedyskutowano zastosowanie ich w analizie silikonów. Wyciągnięto szereg wniosków co do budowy cienkich filmów silikonowych. Obliczono moment elektryczny, przypadający na monomer i omówiono jego znaczenie. *(R)*

Zastosowanie środków zastępujących sodę do zmiękczania wody kotłowej. W. A. Tanzola, R. L. Reed, J. J. Maguire. Ind. Eng. Chem. 39. 1440, (1947). S. 4, t. 6. Na skutek chwilowego braku sody w St. Zjedn. starano się rozwiązać zagadnienie zmiękczania wody kotłowej, stosując środki zastępcze. Zamiast wapna i sody użyto wodorotlenek sodowy. W innym wypadku dla zaoszczędzenia sody zawracano wodę kotłową do aparatu zmiękczającego celem wykorzystania nadmiaru alkalii. Poza tym mieszano wodę surową z wodą, która przeszła przez filtr zeolitowy i w rezultacie otrzymywano wodę o wyłącznej twardości węglanowej, oszczędzając w ten sposób około 60% sody. W wyjątkowych wypadkach stosowano węglan barowy, chociaż koszt użycia tej soli nie opłacał się. *(R)*

Zasilanie kotłów wodą uwolnioną od krzemionki przez wymianę jonów. W. C. Bauman, J. Eichhorn, L. F. Wirth. Ind. Eng. Chem. 39, 1453, (1947). S. 5, r. 5, w. 7, t. 2. Zdołano usunąć całkowicie krzemionkę z wody przez wymianę jonową za pomocą żywic. Krzemionkę zamieniono najpierw na kwas fluorokrzemowy, który następnie usuwano za pomocą żywicy amonowej. Zbadano trzy sposoby dodawania fluorku oraz własności sześciu różnych żywic amonowych. Po wyczerpaniu się zdolności wymiennej żywic, traktowano je kwasami lub solami, ażeby zapobiec wytrąceniu się krzemionki, a następnie dopiero regenerowano za pomocą alkalii. Stwierdzono opłacalność usunięcia krzemionki w stężeniach poniżej 10 cz. na milion. *(R)*

Stechiometryczna ekstrakcja mieszaniny kwasów. A. V. Brancker, J. Soc. Chem. Ind. 66. 453, (1947). S. 4, r. 2, t. 3. Rozdzielenie kwasów z mieszaniny, przy małej różnicy stałych dysocjacji, jest dość trudne. Artykuł zawiera teoretyczne rozważania, dotyczące mieszaniny czterech takich kwasów. Zastosowano metodę zobojętniania alkaliami układu, składającego się z rozpuszczalnika i wody. Krzywa w układzie: pH — ilość moli zasady, wykazuje trzy charakterystyczne załamania. *(K. T.)*

Prosta metoda syntezy bromowodoru. F. Goldschmidt, B. R. Dishon. J. Soc. Chem. Ind. 66, 444, (1947). S. 2. t. 1. Reakcja między siarką a bromem w roztworze wodnym zachodzi w dwóch etapach: tworzenie się S_2Br_2, reagującego następnie z bromem i z wodą. Produktami są HBr i H_2SO_4. HBr działa ujemnie na reakcję tworzenia się S_2Br_2, wpływając jednocześnie dodatnio na drugi etap reakcji. Na podstawie obserwacji opracowano metodę syntezy HBr. *(K. T.)*

Utlenianie trójwartościowego chromu powietrzem w roztworze wodnym. R. S. Nyholm. J. Soc. Chem. Ind. 66. 449, (1947). S. 2, t. 2, r. 1. Z obliczeń termodynamicznych wynika, że utlenianie jest możliwe przy pH>4. Praktycznie wykazano, że reakcja zachodzi w odczynach alkalicznych, przy czym chrom występuje prawdopodobnie w postaci jonu CrO'_2. Jony manganowe działają katalitycznie. Ilościowego utleniania nie przeprowadzono. *(K. T.)*

III. Chemia organiczna. Biochemia.

Utlenianie 20-ketopregnanów kwasem nadbenzoesowym. L. H. Sarret. J. Am. Chem. Soc. 69, 2899, (1947). S. 3. Utlenianie czterech pregnanowych połączeń i ustalenie budowy powstałych przy tym produktów. *(E. B.)*

Aminoestry podstawionych alicyklicznych kwasów karboksylowych. C. H. Tilford, M. G. Vanlampen Jr. i R. S. Shelton. J. Am. Chem. Soc. 69, 2902, (1947). S. 5. t. 2. Synteza polegająca na kondensacji podstawionych acetonitryli z dwubromkami alkilenowymi $Br-(CH_2)_nBr$ w obecności $NaNH_2$, alkoholizie otrzymanych cyjanków i estryfikacji przy pomocy amino-alkoholi przy użyciu Na. Zastosowanie farmaceutyczne otrzymanych połączeń były badane. *(E. B.)*

Niektóre reakcje pentadienalu. G. F. Woods H. Sanders. J. Am. Chem Soc. 69, 2926, (1947). S. 3. Otrzymanie $CH_2 = CH—CH = CH_2—COH$ przy pomocy różnych reakcji i udowodnienie jego struktury. *(E. B.)*

Studia nad morfiną. Jednostka fenantrenowa. E. C. Horning. M. G. Horning i E. J. Platt. J. Am. Chem. Soc. 69. 2629, (1947). S. 3. Synteza połączenia pokrewnego morfinie. o rdzeniu fenantrenowym. *(E. B.)*

Składniki kwiatów pyretrum. XXI. Rewizja struktury dihydrocinerolonu. F. B. La Forge i S. B. Soloway. J. Am. Chem. Soc. 69, 2932, (1947). S. 4. Synteza połączenia o strukturze przypisywanej dihydrocinerolonowi, stwierdzenie, że te połączenia nie są identyczne i propozycja innej struktury. *(E. B.)*

Hormony płciowe. I. Synteza. 1-Keto-7-metoksy-1, 2, 3, 4,-tetrahydrofenantrenu. G. Stark. J. Am. Chem. Soc. 69, 2936, (1947). S. 4, w. 1. Synteza wychodzi z 6—metoksy-α-tetralonu (pochodny metoksynaftalenu) i γ-bromokrotonianu metylowego. *(E. B.)*

Pochodne 8-R-tio- i 8-R-sulfonylkofeiny. L. M. Long. J. Am. Chem. Soc. 69, 2939, (1947). S. 2, t. 1. Otrzymanie szeregu tych łączeń i stwierdzenie, że są one nieaktywne jako środek do zwalczania konwulsji wywołanych prądem elektrycznym. *(E. B.)*

Nowa synteza i potwierdzenie struktury amidonu. N. R. Easton, J. H. Gardner, J. R. Stevens. J. Am. Chem. Soc. 69. 2941, (1947). *(E. B.)*

Nowa synteza struktur o skupionych pierścieniach pokrewnych steroidom. 17-ekwilenony. Synteza ekwileniny. W. J. Johnson, J. W. Petersen, C. D. Gutsche. J. Am. Chem. Soc. 69. 2942, (1947). S. 13, w. 2. t. 1. Omawiane połączenia są syntetyzowane z pochodnych fenantrenu. *(E. B.)*

Niektóre reakcje monochlorohydryny butadienu 1-chloro-3-buten-2-ol. W. E. Bissinger, R. H. Fredenburg, R. G. Kadesz, F. Kung, J. H. Langstan, H. C. Stevens, F. Strain. J. Am. Chem. Soc. 69, 2955, (1947). S. 7, t. 2. Badano reakcje chlorowania, utleniania, hydrolizy, działania NaCN i PH_3. *(E. B.)*

Otrzymanie i własności fizyczne β-n-alkoksy propionianów n-alkilowych. C. E. Rehberg, M. B. Dixon

C. H. Fisher. J. Am. Chem. Soc. 69, 2966, (1947). S. 5, w. 5, t. 4. Otrzymanie połączeń typu $ROCH_2CH_2COOCH_3$ i $CH_3OCH_2CH_2COOR$ i typu $ROCH_2CH_2COOR$ (R = grupa n-alkilowa). Podanie własności fizycznych tych połączeń i ich zależności od ciężaru molekularnego.

(E. B.)

Kinetyka i mechanizm reakcji trzeciorzędnych β-chloroetyloamin. I. Metyl-bis-β-chloroetylamina. P. D. Bartlett, S. D. Ross, C. G. Swain. J. Am. Chem. Soc, 69, 2971, (1947). S. 7, w. 7, t. 4. Pomiary szybkości dimeryzacji w roztw. wodnych i częściowo wodnych. Reakcja wobec $CaCl_2$, NaOH. $Na_2S_2O_3$ i $N(CH_3)_3$. Teoria przebiegu dimeryzacji na podstawie wyników doświadczeń.

(E. B.)

Kinetyka i mechanizm reakcji trzeciorzędnych β-chloroetylamin w roztworze. II. Etyl-bis-β-chloroetylamina. P. D. Bartlett, J. W. Davis, S. D. Ross, C. G. Swain. J. Am. Chem. Soc. 69, 2977, (1947). S. 5, w. 3, t. 9. Pomiary i interpretacja teoretyczna analogicznie do poprzedniej pracy.

(E. B.)

Rola sąsiedniego atomu N przy reakcji przemieszczenia i przegrupowanie podczas hydrolizy 1-dietylamino-2-chloropropanu. S. D. Ross. J. Am. Chem. Soc. 69, 2982, (1947). S. 2. Teoria uzasadniająca występujące przy hydrolizie roztworem NaOH przegrupowanie na 2-dietylaminopropanol-1.

(E. B.)

Tionol i jego rodnik półchinonowy. S. Granich, L. Michaelis. J. Am. Chem. Soc. 69, 2983, (1947). S. 3, w. 3, t. 2. Pomiary potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i widma absorpcyjnego trzech stopni redukcji tionolu. Występowanie półchinonu poniżej pH=6, zwłaszcza w silnie kwaśnych roztworach.

(E. B.)

Kinetyka rozkładu kwasu trójchlorooctowego w mieszaninach woda-formamid. C. N. Cochran, F. H. Verhock. J. Am. Chem. Soc. 69, 2987, (1947). S. 2, w. 1, t. 2, Reakcja jest 1-rzędu, stała szybkości rośnie z zawartością formamidu, energia aktywacji maleje.

(E. B.)

Reakcja alkoholu izopropylowego w obecności katalizatorów zawierających MgO. L. L. Gershbein, H. Pines i Y. N. Ipatieff. J. Am. Chem. Soc. 69, 2388, (1947). S. 6, t. 6. MgO działa w 490° głównie jako katalizator dehydrogenujący, w mniejszym stopniu dehydratujący. Działanie dehydrogenujące zmienia się w niewielkim stopniu przy użyciu różnych tlenków i metali jako promotorów. Działanie dehytratujące wybitnie zwiększa się pod wpływem dodatków Al_2O_3 i MoO.

(E. B.)

Wpływ alkalii na ultrafioletowe widma absorpcyjne hydroksy-aldehydów, hydroksyketonów i innych połączeń fenolowych. H. W. Lemon. J. Am. Chem. Soc. 69, 2998, (1947). S. 3, w. 1, t. 1. Dodatek alkalii przesuwa pasma absorpcyjne w kierunku większych długości fal. Wpływ ten jest największy dla para-połączeń.

(E. B.)

Rozpuszczalności czterech kwasów aminomasłowych i gęstości wodnych roztw. kwasów w 25°. L. S. Mason. J. Am. Chem. Soc. 69, 3000, (1947). S. 2, t. 2.

(E. B.)

Reakcje związków furanowych. VII. Przemiana termiczna 2,3 — dihydrofuranu na aldehyd cyklopropanowy. C. L. Wilson. J. Am. Chem Soc. 69, 3002, (1947). S. 2, w. 1. Przemiana jest odwracalna i zachodzi przy ogrzewaniu do t. od 375° począwszy. Im wyższa temp. tym wyższy procent przemiany i równocześnie tym wyższy rozpad na CO, propylen i aldehyd krotonowy.

(E. B.)

Reakcja związków furanowych. VIII. Dehydracja alkoholu tetrahydrofurfurylowego do 2,3 — dihydropyranu i dalsze powstawanie akroleiny i etylenu C. L. Wilson. J. Am. Chem. Soc. 69. 3004, (1947). S. 2, t. 2. Dehydracja na Al_2O_3 przebiega z tak wielkim natężeniem, że utworzony dihydropyran odwadnia się dalej nie dając akroleiny. Użycie słabszego katalizatora o składzie Al_2O_3 pozwala na otrzymanie powyżej 400° dużej wydajności akroleiny.

(E. B.)

Przegrupowanie 1,2-aminochloroalkanów. J. F. Kerwin, G. E. Ullyot, R. C. Fuson, C. L. Zirkle. J. Am. Chem. Soc. 69, 2961, (1947). S. 4. Połączenia tego rodzaju ulegają łatwo izomeryzacji np. z chlorowodorku 2-dietylamino-1-chloropropanu otrzymuje się działaniem NaOH 1-dietylamino-2-chloropropan. Inne podobne połączenia izomeryzują przy ogrzewaniu. Oba izomery dają przy niektórych reakcjach tylko jedno nowe połączenie.

(E. B.)

Wpływ krzyżowego łączenia i rozgałęziania na budowę cząsteczkową polimerów di-enowych. P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 69, 2893, (1947). S. 6, w. 2. Mechanizm polimeryzacji na przykładzie butadienu. Kinetyczna teoria powstawania krzyżowych łączeń między cząsteczkami łańcuchowymi. Omówienie zależności własności fizycznych od budowy cząsteczkowej.

(E. B.)

Streptolina, nowy antybiotyk z gatunku Streptomyces. R. W. Rivett, W. H. Peterson. J. Am. Chem, Soc. 69, 3006, (1947). S. 4, w. 2, t. 6. Z hodowli gatunku określonego jako Streptomyces nr 11 wyosobniono nowy środek antybakteryjny, który nazwano streptoliną. Porównanie własności antybakteryjnej dowodzi, że połączenie to nie jest identyczne ze streptomicyną i streptotrycyną. Jest trujące dla myszy w ilości 8—10 mg na 1 kg wagi ciała.

(E. B.)

Rola składników środowisk syntetycznych do produkcji penicyliny. F. G. Jarvis, M. J. Johnson. J. Am. Chem. Soc. 69, 3010, (1947). S. 8, w. 17, t. 1, Dużą wydajność penicyliny otrzymuje się w warunkach, w których rozrost grzybka jest słaby. Analiza wpływu składników syntetycznej mieszaniny odżywczej, złożonej z połączeń organicznych i soli nieorganicznych na wydajność penicyliny. Odżywki syntetyczne dają gorsze wyniki niż odżywki sporządzane z kukurydzy.

(E. B.)

Synteza Friedel-Craftsa ω-aroil kwasów alifatycznych. D. Papa, E. Schwenk, H. Hankin. J. Am. Chem. Soc. 69, 3018, (1947). S. 5, t. 5. Najlepsze wydajności tych ketokwasów daje reakcja Friedel-Craftsa benzenu, naftalenu, tiofenu i ich pochodnych z estrochlorkami dwuzasadowych kwasów alifatycznych: $C_2H_5OOC(CH_2)_nCOCl$. Kwasy aroilowe można redukować na arylowe. Synteza szeregu dotychczas nieznanych ω-aroil i ω-aryl kw. alifatycznych.

(E. B.)

Kwasy α-aryloksy i α-aryl-tiol cynamonowe. D. Papa, E. Schwenk. J. Am. Chem. Soc. 69, 3022, (1947). S. 2. Synteza polega na kondensacji kwasów fenoksyoctowego i fenyltioglikolowego z benzaldehydem i p-hydro-

ksybenzaldehydem. Redukcja amalgamem Na daje odpowiednie pochodne kw. propionowego.

(E. B.)

Synteza i optyczne własności kwasu 4, 5, 8-trójmetylo-l-fenantryloctowego. M. S. Newman, A. S. Hussey. J. Am. Chem. Soc. 69, 3023, (1947). S. 4, w. 1. Zaobserwowana aktywność optyczna tego połączenia tłumaczy się położeniem grup metylowych poza płaszczyzną pierścieni aromatycznych.

(E. B.)

Otrzymanie i własności N-metyl-N-nitrozo-N'-nitroguanidyny. A. F. McKay, G. F. Wright. J. Am. Chem. Soc. 69. 3028, (1947). S. 2. Działając na nitroguanidynę chlorowodorkiem metylaminy w roztw. alkalicznym otrzymuje się metylnitroguan., która rozp. w rozć. HNO_3 nitrozuje się roztw. $NaNO_2$. Nowe to połączenie reaguje łatwo z aminami wymieniając grupę nitrozową na alkilową lub arylową

(E. B.)

Czynnik antybakteryjny z Arctium minus. II. Nienasycona struktura laktonowa. C. J. Cavallito. F. K. Kirchner. J. Am. Chem. Soc. 69, 3030, (1947). S. 2. Wyznaczenie składu chemicznego i ciężaru molekularnego $C_{18}H_{24}O_6$. Związek ten ma typ struktury α-metylbutyrolaktonowej. Poza tym ma jedną grupę estrową, jedno wiązanie podwójne i dwie grupy OH.

(E. B.)

Antybiotyki ze Streptomyces. XV. N-metyl-l-glukosamina. F. A. Kuehl Jr. E. H. Flynn, F. W. Holly, R. Mozingo i K. Folkers. J. Am. Chem. Soc. 69, 3032, (1947). S. 4. Związek wymieniony wydzielono z produktów rozkładu streptomicyny. Po ustaleniu jego budowy chemicznej, zsyntetyzowano go z 1-arabinozy.

(E. B.)

Studia nad antracenowymi szeregami. II. Ketony alkilowe, pochodne 1, 2, 3, 4-tetrahydro-9, 10-antrachinonu. E. L. May i E. Mosettig. J. Am. Chem. Soc. 69. 3036, (1947). S. 2. Synteza 6-butyryl i 6 heptanoil-1, 2. 3, 4-tetrahydroantracenów i ich utlenianie na odpowiednie antrachinony. Połączenia te nie wykazują żadnego działania przeciw malarii.

(E. B.)

Reakcja 2-nitropropanu z bezwodnikami kwasowymi. E. P. Stefl i M. F. Dull. J. Am. Chem. Soc. 69, 3037, (1947). S. 3. Bezwodnik octowy i propionowy dają acinitropropeny, z niewielkimi wydajnościami. Połączenia te są bardzo reaktywne; jest podany szereg ich reakcji.

(E. B.)

Wodorowanie estrów do alkoholi nad niklem Raney'a. I. H. Adkins i A. A. Pawlic. J. Am. Chem. Soc. 69. 3039. (1947). S. 2. Opisany jest sposób wodorowania estrów aminokwasów w t. 50° i pod ciśnieniem 150—200 atm. przy którym otrzymuje się odpowiednie aminoalkohole.

(E. B.)

Stałe dysocjacji niektórych podstawionych nadchloranów fenyltrimetylamonowych w chlorku etylenu; wpływ asymetrii jonów. J. B. Ramey i E. L. Colichman. J. Am. Chem. Soc. 69, 3041, (1947). S. 4, t. 3. Obliczenie stałych dysocjacji i przewodnictwa równoważnikowego z pomiarów przewodnictwa w roztworach w chlorku etylenu izomerów o-, m- i p-, chloro- metoksy- i metyl-fenyltrimetylamonowych nadchloranów. W związkach z grupami CH_3O i Cl największą stałą dysocjacji mają izomery o-; w związkach z CH_3 nie ma różnicy między izomerami.

(E. B.)

Tworzenie związków między pirydyną i wielohalogenowymi metanami. A. W. Davidson, C. A. Van der Werf i L. G. Boatright. J. Am. Chem. Soc. 69, 3045, (1947). S. 3. w. 5. Pirydyna tworzy stałe połączenia addycyjne z $CHCl_3$: $C_5H_5NCHCl_3$, z $CHBr_3$: $3C_5H_5N \cdot CHBr_3$ i $2C_5H_5N \cdot CHBr$. z CCl_4: $C_5H_5N \cdot 2CCl_4$, z CHJ_3: $3C_5H_5N \cdot CHJ_3$ z CBr_4: $3C_3H_5 \cdot CBr_4$, $2C_5H_5NCB_4$ i $C_5H_5NCBr_4$. Dyskusja natury wiązań wyjaśniających powstawanie tych połączeń.

(E. B.)

Oksyizocyjaniany krzemowe i oksyizotiocyjaniany krzemowe. G. S. Forbes i H. H. Anderson. J. Am. Chem. Soc. 69, 3048. (1947). S. 2. Wyosobniono i zbadano własności połączeń: $Si_2O(NCO)_6$, $Si_3O_2(NCO)_8$ i $Si_2O(NCS)_6$.

(E. B.)

Izotiocyjaniany metylo-krzemowe. Molarne załamanie. H. H. Anderson. J. Am. Chem. Soc. 69, 3049, (1947). S. 2. t. 3. Otrzymuje się je działaniem izotiocyjanianów Ag na metylochlorosilany. Podane dla wszystkich trzech t. t., t. w., gęstości, prężności pary i współczynniki załamania światła.

(E. B.)

Teoria i kinetyka specyficznego utleniania. II. Reakcja między nadjodanem i glikolem. R. Duke. J. Am. Chem. Soc. 69, 3054. (1947). S. 2, w. 1, t. 1. Pomiary szybkości utleniania, obliczenia stałych szybkości reakcji i teoria procesu.

(E. B.)

Granice pozafiołkowej przepuszczalności dla niektórych ciał płynnych i stałych. H. B. Klevens i J. R. Platt. J. Am. Chem. Soc. 69, 3055, (1947). S. 7, w. 2, t. 10, Pomiary granicy przepuszczalności dla różnych węglowodorów i jej zależności odbudowy chemicznej i od czystości.

(E. B.)

Haloidki allilidenowe. III. Spektrofotometryczne badania reakcji solwolitycznych chlorku cinnamalu. L. J. Anders. J. Am. Chem. Soc. 69. 3062. (1947). S. 4, w. 3, t. 2. Reakcje w alkoholowym roztw. C_2H_5ONa, w roztw. C_2H_5OH i w H_2O.

(E. B.)

Przegrupowania allilowe. XXIII. Reakcja Na-pochodnej allilbenzenu z połączeniami karbonylowymi. T. W. Campbell i W. G. Young. J. Am. Chem. Soc. 69, 3066, (1947). S. 2. Reakcje z CO_2, acetonem i benzofenonem przebiegają inaczej, niż podobne reakcje z allilowymi odczynnikami Grignarda.

(E. B.)

Rozdzielenia fluorenów podstawionych w miejscach 9, 2. F. E. Ray i E. Kreiser. J. Am. Chem. Soc. 69, 3068. (1947). S. 3, t. 2. Sposoby rozdzielenia izomerów optycznych d- i l- dotychczas uważanych za nieistniejące.

(E. B.)

Reakcje waniliny i jej pochodnych. V. Niektóre estry kw. wanilinowego. I. A. Pearl i J. F. McCoy. J. Am. Chem. Soc. 69, 3071, (1947). S. 2, t. 1. Przygotowanie i własności dużej ilości estrów. Wiele z nich wstrzymuje wzrost bakterii i pleśni.

(E. B.)

Podstawione sulfanilamidopirymidyny. W. Braker, E. J. Prihyl. J. T. Sheehan, E. R. Spitzmiller

i W. A. Lott. J. Am. Chem. Soc 69, 3072, (1947). S. 6, t. 3. Otrzymanie aminopirymidyn działaniem dwuketonów na węglan guanidyny i dalsza ich przemiana przez kondensację z chlorkiem acetylosulfanilowym. Hydroliza otrzymanych acetylo-pochodnych 10% NaOH daje sulfanilamidopirymidyny. Działaniem podstawionych estrów acetooctowych i malonowych na węglan guanidyny otrzymuje się pirymidony i pirymidinediony, z których poprzez chloropochodne otrzymuje się również aminopirymidyny.

(E. B.)

Synteza 3-hydroksy-16-ekwilenonu, strukturalnego izomeru ekwileniny. A. L. Wilds i W. J. Close. J. Am. Chem. Soc. 69, 3079, (1947). S. 5. Wielostopniowa synteza wychodząca z kwasu 1-naftylamino-6-sulfonowego, poprzez pochodne fenantrenu.

(E. B.)

Kondensacje laktonów α-alkil-γ-karbetoksy-γ-masłowych. G. S. Shinner, A. Stokes i G. Spiller. J. Am. Chem. Soc. 69, 3083, (1947). S. 3, t. 1. Kondensacje z mocznikiem, tiomocznikiem i benzamidyną dają połączenia podobne do otrzymywanych przy kondensacji tych samych połączeń z podstawionymi estrami kw. malonowego. Wyjaśnienie mechanizmu reakcji oparte na wyosobnieniu dwu typów połączeń pośrednich.

(E. B.)

Niektóre uretany fenolowych czwartorzędnych soli amonowych. J. H. Gardner i J. R. Stevens. J. Am. Chem. Soc. 69, 3086, (1947). S. 3, t. 2. Wychodząc z podstawionych przy -3- p-aminofenoli otrzymywano dimetylaminopochodne, następnie chlorowodorki pochodnych uretanowych, które działaniem CH_3J zamieniono na sole metylojodowe. Podobne połączenia z hydroksyindoliny i tetrahydrochinoliny. Wszystkie odznaczają się wysoką toksycznością.

(E. B.)

Metabolizm octanowy w drożdżach badany przy pomocy izotopu węgla. S. Weinhouse i R. Millington. J. Am. Chem. Soc. 69, 3089, (1947). S. 5, t. 5. Dyskusja przemian zachodzących w roztworach octanów pod działaniem drożdży, na podstawie pomiarów ilości izotopu C^{13} przechodzącego z pierwotnego octanu do produktów reakcji (kw. cytrynowy, CO_2 i inne).

(E. B.)

Studia acylacji w seriach tiofenowych i furanowych. IV. Silne nieorganiczne oksykwasy jako katalizatory. H. D. Hartough i A. I. Kosak. J. Am. Chem. Soc. 69, 3093, (1947). S. 3, t. 2. Próbowano kwasy: H_2SO_4, H_3PO_4, HSO_3F, H_2PO_3F, $H_3BO_2F_2$ i inne. Kwasy te działają katalitycznie ale, za wyjątkiem ortofosforowego i fluorofosforowego, powodują w dużym stopniu polimeryzację lub rozpad pierścienia. Opisano szereg acylacji tiofenu i pochodnych wobec H_3PO_4 jako katalizatora.

(E. B.)

Studia acylacji w seriach tiofenowych i furanowych. V. Tiofenowe kwasy karboksylowe i semikarbazony pochodzące od acetylotiofenów. H. D. Hartough i L. G. Conley. J. Am. Chem. Soc. 69, 3097, (1947). S. 2, t. 2. Opisanych jest 11 acetylowanych pochodnych tiofenu. Wszystkie z wyjątkiem jednego dają semikarbazony i utleniają się przy pomocy NaOCl do odpowiednich kwasów.

(E. B.)

Studia acylacji w seriach tiofenowych i furanowych. VI. Bezpośrednie acylowanie kw. karboksylowymi i P_2O_5. H. D. Hartough i A. J. Kosak. J. Am. Chem. Soc. 69, 3098, (1947). S. 2 ,t. 1. Nowa metoda acylowania przy użyciu P_2O_5.

(E. B.)

Mechanizm reakcji między acetofenonem, jodem i pirydyną. R. G. Pearson. J. Am. Chem. Soc. 69, 3100, (1947). S. 4, t. 2, w. 2. Pomiary szybkości reakcji przy pomocy zmian przewodnictwa elektrycznego, wyznaczanie stałych szybkości i dyskusja wyników.

(E. B.)

Badanie struktury difluorodiazyny przy pomocy dyfrakcji elektronowej. S. H. Bauer. J. Am. Chem. Soc. 69, 3104, (1947). S. 5, t. 2, w. 4. Dyskusja wyników pomiarów prowadzi do wzoru F — N = N — F.

(E. B.)

Termodynamiczne własności butadienu — 1, 2 (z danych kalorymetrycznych i spektroskopowych). J. G. Astan i G. J. Szasz. J. Am. Chem. Soc. 69, 3108, (1947). S. 6, t. 6, w. 2. Pomiary ciepła wł. w niskich temp., punktu topienia, ciepła topn., prężności pary, ciepła parowania. Omówienie danych spektroskopowych. Porównanie obliczenia entropii molarnej z danych kalorymetrycznych i spektroskopowych.

(E. B.)

Studia nad syntezą Fischera — Tropscha. II. Własności niezredukowanych katalizatorów kobaltowych. R. B. Anderson, W. K. Hall, H. Hewlett i B. Schigman. J. Am. Chem. Soc. 69, 3114, (1947). S. 6, t. 3, w. 2. Pomiary wielkości powierzchni aktywnej, objętości i przeciętnej średnicy por dla katalizatorów z promotorami i bez promotorów, z nośnikiem i bez. Wpływ rodzaju ziemi okrzemkowej używanej jako nośnik, wpływ pastylkowania. Badania reproduktywności wyników.

(E. B.)

Rozpuszczalność mydła i niektórych soli w mieszaninach rozpuszczalników, z których jeden jest typu glikolowego. S. R. Palit. J. Am. Chem. Soc. 69, 3120, (1947). S. 10, t. 6, w. 10. Używano glikoli etylenowego, propylenowego i dwuetylenowego w mieszaninach dwuskładnikowych z alkoholami, chloropochodnymi węglowodorów i innymi rozpuszczalnikami, zawierających 0, 20, 40, 60, 80 i 100%. Badano rozpuszczalności oleinianu Na, soli Na innych kwasów alifatycznych i różnych org. i nieorg. soli Na.

(E. B.)

Studium kierunku enolizacji mezytoil-o-nitrobenzoilmetanu i mezytoil-p-nitrobenzoilmetanu. R. P. Barnes, G. E. Pinkney i W. A. Dalosta. J. Am. Chem. Soc. 69, 3129, (1947). S. 3. Opis otrzymywania obu tych dwuketonów. Reakcje chemiczne wykazują, że występują one w dwu izomerycznych enolowych formach.

(E. B.)

Studium kierunku enolizacji p-metoksybenzoilmezytoilmetanu. R. P. Barnes i G. W. Reed. J. Am. Chem. Soc. 69, 3132, (1947). S. 3. Opis syntezy dwuketonu i jego reakcji w roztworze w CH_3OH.

(E. B.)

Studia kierunku enolizacji p-metoksy-p-bromodibenzoilmetanu i p-metoksy-p-etoksydibenzoilmetanu. R. P. Barnes. T. C. Goodwin Jr. i T. W. Cotten Jr. J. Am. Chem. Soc. 69, 3135, (1947). S. 4. Opis syntezy obu dwuketonów i ich reakcji w roztw. CH_3OH.

(E. B.)

Hydroksylowane kwasy stearynowe. I. Działanie odczynnika Prevost'a na estry kw. oleinowego i elaidynowego: dowód budowy hydroksy-kwasów. H. Wittcoff

i S. E. Miller. J. Am. Chem. Soc. 69, 3138, (1947). S. 2. Otrzymanie obu odmian kw. 9, 10-dihydroksy stearynowego i dyskusja wyników w porównaniu z innymi pracami.

(E. B.)

Alkilacja alifatycznych nitropochodnych graminą. Nowa synteza pochodnych tryptaminy. H. R. Snyder i L. Katz. J. Am. Chem. Soc. 69, 3140, (1947). S. 2, t. 1. Do reakcji używano nitrometanu, nitroetanu, nitropropanów, 2-nitro-l-butanolu i nitrooctanu etylowego. Najlepsze wyniki dają nitropropany.

(E. B.)

Palność płynów wyżej wrzących i ich mgieł. M. V. Sullivan, J. K. Wolfe, W. A. Zisman. Ind. Eng. Chem. 39, 1607, (1947). S. 8, r. 2, t. 6. Zbadano punkty zapłonu oraz zapalność mgieł w specjalnie opracowanym aparacie dla następ. cieczy organicznych: węglowodory, wodory chlorowane, etery, płyny do hamulców hydraulicznych na podstawie oleju rycynowego, estry tłuszczowe, organiczne fosforany i węglany, silikony, glikole.

(Hwl)

Trzeciorzędowe alkoksyaminosilany. C. S. Miner, C. A. Bryan; R. P. Holysz, I. W. Pedlow Jr. Ind. Eng. Chem. 39, 1368, (1947). S. 4, r. 1, t. 3. Sposób otrzymywania oraz własności szeregu trzec. alkoksy. z czterochlorku krzemu, trzeciorzędowych alkoholów i amoniaku. Aminosilany z łatwością hydrolizują się tworząc trzeciorzędowe alkoksysilanole, a te po ogrzaniu zamieniają się w niezwilżalne żywice. Z alkoholami tworzą ortokrzemiany bardzo odporne na hydrolizę. Aminosilany nadają własności niezwilżalne prawie każdej powierzchni np. tekstyliom, papierowi, wyrobom ceramicznym, materiałom do budowy dróg oraz silica-gelowi.

(Hwl)

Estry kwasu wielokrzemowego. Otrzymywanie z krzemianu sodu. R. K. Iler. P. S. Pinkney. Ind. Eng. Chem. 39, 1379, (1947). S. 6, w. 1, t. 5. Przez azeotropową destylację kwasu krzemowego (otrzymanego zakwaszeniem krzemianu sodu) z n-butylowym alkoholem otrzymuje się częściowo zestryfikowany kwas wielokrzemowy. Zawiera on 0,5—0,6 grup butoksylowych na atom krzemu. Jest ciałem stałym o charakterze żywicznym, rozpuszczalnym w organicznych rozpuszczalnikach. Własności tego związku zależą w dużej mierze od stopnia estryfikacji.

(Hwl)

Otrzymywanie fermentujących cukrów z niesfermentowanych substancji o własnościach redukujących zawartych w melasie z trzciny cukrowej. C. Erb. i F. W. Zarban. Ind. Eng. Chem. 39, 1597, (1947). S. 6, r. 1, w. 9, t. 6. Opisany jest przebieg hydrolizy niesfermentowanej pozostałości z melasy pod działaniem kwasów, zależność od pH, temperatury, czasu i stężenia, związek z własnościami redukcyjnymi; wpływ przebiegu reakcji na wydajność alkoholu otrzymanego przez fermentacje otrzymanych hydrolizą cukrów.

(Hwl)

Pochodne wielochlorowe terpenów i ich własności owadobójcze. L. Desalbres, J. Rache, Chim. et Ind. 59, 236, (1948). S. 4, t. 3. Produktem chlorowania chlorku bornylu wobec światła słonecznego jest wyłącznie 2, 6, 7, trójchlorokamfan — $C_{10}H_{15}Cl_3$, t. t. 160°. Chlorowanie dwuchlorowodorku dwupentenu daje czterochloroparamentan $C_{10}H_{16}Cl_4$. Wszystkie terpeny chlorowane są owadobójcze. Najsilniej toksyczny jest trójchlorokamfan o własnościach zbliżonych do DDT.

(M. J.)

Przegląd chemii związków arylotiodwuazolowych lub wewnętrznych siarczków dwuazowych. H. H. Hodgson i D. P. Dogson, J. Soc. Dyers Col., 64, 65, (1948). S. 6. (Ref). Przegląd metod otrzymywania i własności związków arylo-1, 2, 3-tiodwuazotowych. Wyjaśnienie charakterystycznych własności tej grupy związków na podstawie teorii elektronowej.

(L. L.)

Mechanizm reakcji Gomberga. II. H. H. Hodgson. J. Soc. Dyers Col., 64, 99, (1948). S. 6. Autor wyjaśnia mechanizm reakcji Gomberga na zasadzie teorii elektronowej zw. organ., bez uciekania się do hipotezy wolnych rodników. Wg. opinii autora hipoteza ta jest całkowicie zbyteczna dla interpretacji rozpadu zw. dwuazowych, które mogą być tautomeryczne z solami dwuazonowymi. Artykuł omawia także reakcję rozpadu nitrozoacetoanilidu oraz szereg innych reakcji, w interpretacji których posługiwano się dotąd hipotezą wolnych rodników.

(L. L.)

Reakcje cyjanku akrylowego z wiskozą. J. H. Mac Gregor i C. Pugh. J. Soc. Dyers Col. 64, 71, (1948). S. 1, r. 1. Autorowie stwierdzili, że cyjanek akrylowy reaguje z ksantogenianem celulozy w wiskozie, dając ksantegenian cyjano-etylocelulozy, który przez zobojętnienie kwasem tworzy eter cyjanoetylo-celulozy, odszczepiając grupę ksantogenową. Na podstawie serii analiz dochodzą do wniosku, że przyrost zawartości soli w wiskozie, przez przyłączenie cyjanku akrylu, może być tylko częściowo wyjaśniony przez re-ksantację.

(L. L.)

Gęstość estrów celulozowych. C. J. Malm, L. B. Genung, J. v. Fleckenstein. Ind. Eng. Chem. 39, 1499, (1947). S. 6, w. 7, t. 4. Oznaczono gęstość celulozy oraz niektórych jej estrów, posługując się dwoma metodami: m. hydrostatyczną i m. unoszenia. Dane doświadczalne sprawdzono rachunkiem na podstawie ciężarów i objętości molekularnych. Stwierdzono zgodność wyników oznaczonych i wyliczonych w obrębie dwóch jednostek na drugim miejscu po przecinku. Celuloza regenerowana miała gęstość około 1,52. Gęstości estrów zmieniały się w zależności od pochodzenia i stopnia czystości. Opracowano szczegółowo technikę oznaczeń gęstości.

(R)

Ocena własności kopolimerów 1,3-butadienu i styrenu katalizowanych sodem. A. E. Juve, M. M. Goff, C. H. Schroeder, A. W. Meyer, M. C. Brooks. Ind. Eng. Chem. 39, 1490, (1947). S. 4, w. 3, t. 5. Zbadano własności kopolimerów butadienu i styrenu, otrzymanych metodą emulsyjną i katalityczną za pomocą sodu. Stosując jednakowy skład monomerów otrzymano produkty różne w zależności od zastosowanej metody polimeryzacji. Postanowiono okoliczność tę wykorzystać do zbadania struktury drobinowej tych związków.

(R)

Prężność par fenolu. K. B. Goldblum, R. W. Martin, R. B. Young.. Ind. Eng. Chem. 39, 1474, (1947). S. 3, r. 1, w. 3, t. 5. Oznaczono za pomocą zmodyfikowanej metody Ramsaya-Younga prężność par fenolu, o-krezolu, m-krezolu, p-krezolu, czterech mieszanin m- i p-krezolu, o-fenylo-etylofenolu oraz p-fenyloetylofenolu. Udowodniono, że mieszanina azeotropowa m- i p-krezolu nie istnieje.

(R)

Izomeryzacja 1- i 2-pentenów. A. G. Oblad, J. U. Messenger, H. T. Brown. Ind. Eng. Chem. 39, 1462 (1947). S. 5, r. 1, w. 5, t. 2. Zbadano izomeryzację 1- i 2-

pentenów w fazie parowej i temperaturach od 177° do 427°. Jako katalizatory stosowano specjalnie spreparowane tlenki glinu, o małej zawartości sodu i o charakterze kwaśnym. Na podstawie danych eksperymentalnych zaproponowano teorię, objaśniającą mechanizm izomeryzacji pentenów. *(R)*

Fermentacja butanolo-acetonowa cukru otrzymanego z drewna. R. H. Leonard, W. H. Peterson, G. J. Ritter. Ind. Eng. Chem. 39, 1443 (1947). S. 3, t. 4. Do fermentacji produktów hydrolizy drewna użyto Clostridium butylicum nr 39 i jako rezultat reakcji otrzymano butanol i aceton. Zauważono, że wydajność produktów fermentacji zależy w dużej mierze od drewna i od sposobu przeprowadzonej hydrolizy. Można było zużytkować całkowicie cukier w roztworach, których stężenie nie przekraczało 3%. W roztworach o wyższym stężeniu cukru, wydajność sumaryczna butanolu, acetonu (i etanolu) mieściła się w granicach od 24 do 38%. *(R)*

Własności żywic, kalafonii i terpentyn otrzymanych z sosen, chemicznie pobudzanych do wydzielania. L. W. Mims, M. C. Schopmeyer. Ind. Eng. Chem. 39, 1504, (1947). S. 3, r. 1, t. 2. Pobudzono sosny (P. palustris Miller; P. Caribaca Morelet) do wydzielania żywic za pomocą 25% NaOH, 24% HCl i 40 lub 60% H_2SO_4. Własności kalafonii oraz terpentyn, otrzymanych z tych żywic zbadano chemicznie i stwierdzono niewielkie zmiany, o ile ilość chemikalii, przypadająca na nacięcie, wynosiła 0,5 do 1,5 cm³.

(R)

Badanie struktury międzykrystalitowej celulozy za pomocą metod hydrolitycznych. R. F. Nickerson, J. A. Habrle. Ind. Eng. Chem. 39, 1507, (1947). S. 6, w. 5, t. 7. Poddano hydrolizie za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego i siarkowego włókna celulozy i zbadano stopień rozpadu, oznaczając ilość wytworzonej glukozy. Na podstawie oznaczeń lepkości i wilgoci wywnioskowano, że najpierw ulegają rozpadowi drobiny celulozy, łączące poszczególne krystality. Na podstawie danych doświadczalnych obliczono długość krystalitów bawełny na 280 jednostek glukozowych.

(R)

Przeciętne ciężary drobinowe asfaltów i ich składników. G. W. Eckert, B. Weetman. Ind. Eng. Chem. 39, 1512, (1947). S. 5, w. 6, t. 4. Wykorzystano równania Staudingera dla obliczenia ciężarów drobinowych asfaltenów. Z oznaczeń lepkości rozcieńczonych roztworów, uzyskano wartości równe 700 do 1800. Wartości stałych do równań Staudingera uzyskano z pomiarów ciężaru drobinowego frakcji oleistej i żywicowatej asfaltów.

(R)

Własności chemiczne składników węgla. O. W. Rees, W. F. Wagner, W. G. Tilbury. Ind. Eng. Chem. 39, 1516, (1947). S. 5, w. 6, t. 2. Zbadano własności chemiczne witrytu, klarytu, durytu i fuzytu w zależności od źródła pochodzenia.

(R)

Polimetylosiloksany. Odporność na działanie czynników termicznych i utleniających. D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders. Ind. Eng. Chem. 39, 1395, (1947). S. 7, w. 2, t. 5. Polimetylosiloksany są nadzwyczaj odporne na utlenienie. Zmiany, które możnaby przypisać utlenieniu, nie dają się zauważyć aż do temp. 175°. W temp. 200° zachodzi utlenienie, którego wskaźnikiem jest zmiana lepkości oraz wydzielenie aldehydu i kwasu mrówkowego. Wzrost lepkości cieczy po utlenieniu można wytłumaczyć kondensacją dwóch lub więcej rodników siloksanowych, pozbawionych grup metylowych. Odporność na utlenienie zmniejsza się gwałtownie powyżej 200°. Miedź, ołów i selen hamują reakcje utlenienia cieczy silikonowych w temp. 200°. Miedź i selen hamują również zmiany lepkości, a telur przyspiesza utlenienie w temp. 200°. Inne zbadane metale nie mają wpływu na trwałość cieczy. Na podstawie pomiarów lepkości można uzyskać dowód nietrwałości polimetylosiloksanów w temp. 250°, powyżej której następuje utlenienie i crackowanie.

(R)

Hydroliza i kondensacja butoksychlorosilanów. R. K. Iler. Ind. Eng. Chem. 39, 1384, (1947). S. 5, r. 1, w. 1, t. 4. Praca omawia hydrolizę i kondensację n-butoksychlorosilanów w obecności trzeciorzędowej aminy. Jako produkty polimeryzacji tworzą się butoksysiloksany, które zależnie od ilościowego stosunku C_4H_9O do Si, są albo ciekłe, albo mają postać gelowatych żywic, n-monobutoksychlorosilan daje tylko nierozpuszczalne gele. Można otrzymać produkty ciekłe, polimeryzując mieszaninę mono- i di-n-butoksychlorosilanów. Wysoko wrzące cykliczne siloksany $/n\text{-}(BuO)_2SiO/_n$, gdzie $n = 3 — 8$, otrzymuje się z n-dibutoksychlorosilanu. Wykazują one dużą odporność na działanie termiczne i mają niski współczynnik termiczny lepkości. *(R)*

Reakcje i zastosowania bezwodnika czterochloroftalowego. F. E. Lawlor. Ind. Eng. Chem. 39, 1419, (1947). S. 5. Jest to przegląd literatury dotyczącej reakcji chem. i zastosowań bezwodnika czterochloroftalowego. Związek ten pośredniczy w wielu reakcjach z innymi substancjami. W reakcjach cytowanych wydajność jest nadspodziewanie dobra. Badania nad dalszym zastosowaniem bezwodnika są w toku.

(R)

Bezwodnik czterochloroftalowy, kwas i sole. F. E. Lawlor. Ind. Eng. Chem. 39, 1424. (1947). S. 3, w. 4, t. 4. Jest to przegląd literatury dotyczącej własności i rozpuszczalności bezwodnika, kwasu oraz niektórych soli. Referat uzupełniają najnowsze dane eksperymentalne.

(R)

Zastosowanie krystalizacji w niskich temperaturach do wyodrębnienia związanych kwasów z tłuszczów płynnych. IV. Oleje fauny morskiej. Kwasy związane i glicerydy z szarej (atlantyckiej) foki. T. P. Hilditch, S. P. Pathak. J. Soc. Chem. Ind. 66, 421, (1947). S. 5, t. 7. Tłuszcze ekstrahowano acetonem z wątroby oraz warstwy podskórnej. Krystalizując z acetonem w temp. — 60°, oraz z eteru w temp. — 30° lub 40°, otrzymywano dwie wyraźnie różniące się grupy, które przez estryfikację mogły być poddane destylacji frakcjonowanej. Podano wyniki analizy.

(K. T.)

Fluorowanie związków organicznych bezwodnym kwasem fluorowodorowym. I. Otrzymywanie fluoroformu i niektórych pochodnych W. B. Whalley. J. Soc. Chem. Ind. 66. 427, (1947). S. 3, t. 5. Metoda fluorowania, stosująca chlorek antymonu i bezwodny HF, pozwoliła, przy zastosowaniu małej modyfikacji, na zamianę prawie ilościową grupy $-CCl_3$ na grupę $-CF_3$ w następujących związkach: chloroformie, czterochlorku węgla, metylochloroformie i as-czterochlorku etanu. Podany jest opis metody i aparatury.

(K. T.)

Fluorowanie związków organicznych bezwodnym kwasem fluorowodorowym. II. Badanie fluorowania, katalizowanego chlorkiem antymonu. W. B. Whalley.

J. Soc. Chem. Ind. **66**, 430, (1947). S. 3, t. 5, w. 4. Metoda katalitycznego fluorowania została całkowicie zbadana. Stwierdzono, że skład produktów zależny jest od stężenia katalizatora. Zbadano też wpływ chlorku cynowego, będącego w reakcji tworzenia się pochodnych jednofluorowych lepszym katalizatorem, niż chlorek antymonu.

(K. T.)

Określenie grup metylolowych i wiązań eteru dwubenzylowego w alkoholach fenolowych i pochodnych żywic fenolowych. II. Wiązania eterowe. H. S. Lilley, D. W. J. Osmond, J. Soc. Chem. Ind. **66**, 425, (1947). S. 2, t. 3. Metoda oznaczania wiązań eterowych polega na rozkładzie cząsteczki pod wpływem HBr. Oznaczono powstającą wodę. Artykuł zawiera opis aparatury oraz rezultaty dla szeregu czystych eterów dwubenzylowych oraz różnych żywic fenolowych.

(K. T.)

Metylowanie mezo-inozytolu. J. C. McGowan. J. Soc. Chem. Ind. **66**, 446, (1947). S. 1. Otrzymano eter sześciometylowy mezo-inozytolu oraz octan pięciometylowego eteru mezo-inozytolu. Związki te wykazują lepsze właściwości owadobójcze niż γ-1, 2, 3, 4, 5, 6, -sześciochlorocykloheksan, do którego są prawdopodobnie strukturalnie zbliżone.

(K. T.)

Rozkład termiczny kwasu trójfenylooctowego oraz jego chlorobezwodnika. P. G. Scholefield, S. T. Bowden, W. J. Jones. J. Soc. Chem. Ind. **66**, 447, (1947). S. 2, t. 4. Przy rozkładzie kwasu analizowano powstający CO_2, chlorobezwodnika — CO. Podano równania w zależności od temperatury. Badano też rozkład kwasu w roztworze trójfenylometanu, a chlorobezwodnika — w roztworach chlorku trójfenylometylu, dwufenylu oraz trójfenylometanu.

(K. T.)

Rozdzielanie skrobii ziemniaczanej. I. Mielenie. L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller, N. Goldenberg. J. Soc. Chem. Ind. **66**, 417, (1947). S. 5, r. 8, w. 1, t. 3. Mielenie przeprowadzono w młynie z kulami porcelanowymi. Otrzymywano trzy frakcje: jedna — ekstrahowana wodą zimną, druga — gorącą, trzecia — pozostałość. Sprawdzono wpływ czasu mielenia na stosunek trzech frakcji. Do badań używano mikroskopu oraz aparatu Roentgena.

(K. T.)

IV. Chemia analityczna. Laboratorium.

Analiza mieszanin amin alifatycznych: oznaczenie drugo — plus trzec. amin metodą azometinowo-acidimetryczną. C. D. Wagner, R. H. Brown, i E. D. Peters. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2611 (1947). S. 4, w. 2, t. 2. Działaniem salicylaldehydu wiąże się aminy pierw. i NH_3, tak że drugo i trzec. można odmiar. Amoniak wytrącić można odczynnikiem kobaltonitrytowym, aminy trzec. oznaczyć metodą podaną wyżej. W ten sposób wszystkie cztery składniki, mogą być oznaczone obok siebie. *(E. B.)*

Tytoń turecki, Charakterystyka i skład chemiczny importowanych gatunków. F. R. Darkis, E. J. Hackney i P. M. Gross. Ind. Eng. Chem. **39**, 1631, (1947). S. 12, r. 4, w. 2, t. 4. U. S. A. sprowadzają znaczne ilości tytoniu z Bliskiego Wschodu celem poprawienia jakości własnych gatunków. Autorzy przeprowadzili obszerne badania i analizy poszczególnych gatunków importowanych tytoni celem ustalenia ich charakterystyki, nie udało się jednak znaleźć związku między składem i innymi własnościami poszczególnych tytoni, a miejscem ich pochodzenia i aromatem.

(Hwl)

Adsorpcja. Sposób otrzymywania węglowodorów nasyc. wysokiej czystości. A. E. Hirschler i S. Amon. Ind. Eng. Chem. **39**, 1585, (1947). S. 12, w. 10, t. 5. Przepuszczając mieszaninę węglowodorów nasyc. przez kolumnę szklaną wypełnioną ziarnistym silica-gelem wzgl. węglem aktywnym otrzymali autorzy rozdział poszczególnych węglowodorów. Możliwym jest otrzymanie węglowodorów o czystości wysokiej do tego stopnia, że metoda ta może służyć jako sprawdzian czystości węglowodorów. Omówiona jest strona teoretyczna zagadnienia.

(Hwl)

Przebieg analizy gazów w niskich ciśnieniach. C. E. Ransley. Analyst **72**, 504 (1947). S, 9, r. 3, w. 1, t. 1. Opisana aparatura i metoda postępowania pozwala na analizowanie mieszaniny: Co_2, CO, H_2, CH_4 i N_2 z ilości próbki rzędu 0,005 ml. Oznaczenia prowadzone są przy rozrzedzeniu rzędu 10^{-5}-10^{-6}mm/H_g. CO_2 jest wymrażany. H_2- absorbowany przez pallad, CO i CH_4 spalane w odpowiednich temp. na kontaktach. N_2 mierzony jako pozostałość. Dokładność oznaczeń $\pm$ 2% całości próbki. Metoda opracowana dla oznaczania gazów pochłanianych przez metale. Pomiarów ilości gazów dokonuje się drogą mierzenia spadku ciśnienia. *(J. M.)*

Analiza gazowych węglowodorów drogą destylacji w niskich temperaturach. J. H. D. Hooper. Analyst, **72**, 513 (1947). S. 7, r. 2, w. 1, t. 4. Autor podaje opis aparatury i metody analizowania mieszanin węglowodorów gazowych (C_1-C_5) pozbawionych CO_2 i H_2O, drogą destylacji frakcjonowanej w niskich temp. Próbkę po uwolnieniu od CO_2 i H_2O skrapla się chłodząc ciekłym azotem, oznacza gazy nieskraplające się drogą pomiaru ciśnienia, frakcjonuje mieszaninę przy użyciu kolumny Podbielniaka. Destylację prowadzi się początkowo pod normalnym ciśnieniem, dla wyższych frakcyj pod zmniejszonym ciśnieniem. *(J. M.)*

Nowy aparat do analizy gazów metodą błonki mydlanej. W. J. Gooderham, Analyst, **72**, 520 (1947). S. 7, r. 2, t. 4. Opisany aparat i metoda pozwalają na analizę mieszaniny CO_2, C_nH_{2n-x}, O_2, H_2, CO, C_nH_{2n-2} i N_2 wraz z innymi nieczynnymi gazami. Mieszanina przechodzi kolejno pod stałym ciśnieniem przez mierniki gazu i wieże absorpcyjne, pozbywając się kolejno poszczególnych składników. Zawartości składników od razu w % % odczytuje się po dokonaniu pomiaru w miernikach. Czas pomiaru po przepłókaniu przyrządu 3—5 minut. *(J. M.)*

Spektrofotometryczne oznaczanie małych zawartości kwasu linolenowego w tłuszczach. T. P. Hilditch i R. K. Shrivastava. Analyst, **72**, 527 (1947). S. 5, t. 4. Na podstawie badań spektrofotometrycznych różnych olejów roślinnych bezpośrednio i po wyodrębnieniu nienasyconych kw. tłuszczowych, autorowie stwierdzają, że samo otrzymanie niewielkiej absorpcji dla 258 mμ w analizie spektrofotometrycznej nie świadczy o obecności kw. linolenowego i musi być potwierdzone otrzymaniem kw. sześciobromostearowego. *(J. M.)*

Oznaczanie składu i budowy fosforomolibdenianu amonu i warunków jego strącania. W. P. Thistlethwaite, Analyst, **72**, 531 (1947). S. 8, t. 4. Na podstawie badań osadu fosforomolibdenianu amonu otrzymanego w różnych warunkach strącania, przemywania i suszenia opracowano dokładne warunki oznaczania fosforu metodą podaną w artykule. *(J. M.)*

Utlenianie moczanu cynku — selektywna reakcja na cynk. W. R. Fearon, Analyst, 72, 541 (1947). S. 1. Do roztworu zawierającego Zn dodać 20 mg kw. moczowego, lekko zalkalizować, wstrząsając dodać roztw. J w KJ, wody bromowej lub podchlorynu. Występujące niebieskie zabarwienie wskazuje na obecność Zn. Czułość 1 : 10.000. Nie przebiega przy pH > 12. Jony innych metali nie wpływają na przebieg reakcji.

(J. M.)

Mikrosączek w formie naparstka. S. T. Bowden, Analyst, 72, 542 (1947). S. 1, r. 1. Opis i sposób użycia mikrosączka z bibuły w kształcie naparstka.

(J. M.)

Powstanie racemicznego winianu wapnia w winach. A. Cambitzi. Analyst, 72, 543 (1947). S. 1. Naturalny prawoskrętny kw. winowy ulega autoracemizacji, tworząc nieczynny optycznie kwas, którego sól wapniowa, mało rozp. w H_2O daje kryst. osad.

(J. M.)

Badanie osadów w turbinie parowej za pomocą dyfrakcji promieni X. L. A. Burkardt i C. E. Imhoff. Ind. Eng. Chem. 39, 1427, (1947). S. 6, r. 3, t. 12. Przeprowadzono badania nad osadami w turbinach parowych za pomocą promieni X. Uczyniono próby w kierunku odnalezienia współzależności pomiędzy składem osadów a temperaturą osadzania oraz ciśnieniem panującym w kotle. Stwierdzono, że pewne składniki osadzają się periodycznie.

(R)

Automatyczna kontrola pH wody kotłowej i odcieków fabrycznych. R. T. Sheen. Ind. Eng. Chem. 39, 1433, (1947). S. 7, r. 13, t. 1. Zastosowano automatyczny pomiar pH do kontroli wody kotłowej oraz odcieków fabrycznych. Za pomocą odpowiednich instalacji kontrolnych zdołano zapobiec tworzeniu się osadów kamienia kotłowego oraz uniemożliwiono korozję. Wykorzystano automatyczną kontrolę pH do zobojętnienia kwaśnych lub alkalicznych odcieków fabrycznych. Przez regulację pH zdołano zapewnić optymalne warunki koagulacji. Zastosowana do pomiarów pH aparatura kontrolowała i dozowała ilość odczynników potrzebnych do wywołania pożądanego efektu w wodzie kotłowej lub odciekach. Ponieważ skład i ilość przepływających wód były zmienne, aparatura kontrolna kompensowała wszelkie zmiany. Szkice kilku instalacji umieszczono w referacie.

(R)

Użycie stałych metalowych elektrod w polarografii. E. M. Skobiec, Ł. S. Berenblum, N. N. Atamanienko. Zaw. Łab. 2, 131 (1948). S. 7, w. 10, t. 1. Stwierdzono, że najlepsze wyniki dają obracające się srebrne elektrody amalgowane, posiadające te same własności co i elektroda kroplowa rtęciowa.

(J. R.)

Omywana gazem twarda elektroda i jej zastosowanie w polarografii. Ju. S. Lalikow i W. I. Karmazin. Zaw. Łab. 2, 138, (1948). S. 6, r. 1, w. 10, t. 4. Proponowana elektroda składa się z platynowej igły, omywanej gazem, przy czym przy pomiarach należy zwrócić uwagę, by były stałe: szybkość wypływu gazu, temperatura, głębokość zanurzenia oraz warunki, w jakich się robi odczyty. Mają te elektrody zastosowanie do analizy takich pierwiastków, które nie mogą być oznaczone za pomocą zwykłej elektrody rtęciowej, jak np. srebro.

(J. R.)

Zastosowanie twardej elektrody opłukiwanej gazem do analizy roztopionych soli. Ju. S. Lalikow i W. I. Karmazin. Zaw. Łab. 2, 144, (1948). S. 5, r. 1, w. 9, t. 1. Dowiedziona została możność określenia poszczególnych składników w roztopionych solach metodą polarograficzną, oraz szybkości rozkładu niektórych roztopionych soli.

(J. R.)

Polarograficzne określenie cynku w kadmie, oparte na selektywnym rozpuszczeniu stopów. D. P. Zosimowicz, W. A. Zimmergakł i R. S. Hajmowicz. Zaw. Łab. 2, 149, (1948). S. 4, r. 1, w. 2, t. 1. Oddzielenie amalgamatu kadmu i cynku w środowisku alkalicznym. Po odsączeniu od amalgamatu kadmu cynk określa się metodą polarograficzną. Metodą tą może być określone do 0,002% cynku w kadmie.

(J. R.)

Określenie polarograficzne miedzi w lekkich stopach. Z. S. Muchina. Zaw. Łab. 2, 153, (1948). S. 4, t. 5. Przeprowadzono szereg oznaczeń polarograficznych miedzi i porównano wyniki z danymi, otrzymanymi na drodze oznaczeń elektrolitycznych. Badania polarograficzne przeprowadzono w środowisku amoniakalnym, oraz kwaśnym: w obecności kwasu azotowego lub cytrynowego. Metoda może służyć do oznaczeń masowych i rozjemczych.

(J. R.)

Oznaczenie zawartości metali w powietrzu metodą polarograficzną. N. Ja. Hłopin. Zaw. Łab. 2, 156, (1948). S. 3, w. 1. t. 3. Metodą polarograficzną można określić małe ilości metali w powietrzu: wobec 30% $CaCl_2$ można określić zawartość takich metali jak Bi, Pb, Cu, Cd, Zn i Mn bez ich uprzedniego rozdzielenia.

(J. R.)

Zastosowanie wymieniaczy w chemii analitycznej. Ju. Ju. Łurje i N. A. Filippow. Zaw. Łab. 2, 159, (1948). S. 14, w. 10, t. 9. Opracowano warunki rozdzielenia rozmaitych metali i reszt kwasowych za pomocą stosowania wymieniaczy o rozmaitym charakterze.

(J. R.)

O różnych odmianach zastosowania wymieniaczy dla celów analitycznych. I. Ju. Kostrikin. Zaw. Łab. 2, 173, (1948). S. 3, t. 3. Stwierdzono że metoda podana przez Ju. Ju. Łurje nie nadaje się do celów analitycznych. Autor poleca stosowanie sączenia przez wymieniacz, znajdujący się w kolumnie.

(J. R.)

Zastosowanie fioletu metylowego przy ilościowym określaniu antymonu. M. A. Popow. Zaw. Łab. 2, 178, (1948). S. 3, t. 1. Antymon z rudy wydziela się za pomocą strącenia fioletem metylowym. Określenie antymonu kolorymetryczne. Metoda prosta, dająca dostateczną dokładność oznaczeń.

(J. R.)

Metoda oceny zdolności chłodzących cieczy przy odpuszczaniu hartowanych metali. A. N. Hazan. Zaw. Łab. 2. 182, (1948). S. 8, r. 2, w. 6, t. 1. Podano metodę i potrzebne dla przeprowadzenia badań przyrządy. Określono zdolności chłodzące wody, gliceryny i jej wodnych roztworów, oraz olejów mineralnych.

(J. R.)

Analiza rentgenologiczna karborundów. G. S. Zdanow, Z. W. Minierwina i A. A. Niewzorowa. Zaw. Łab. 2, 190, (1948). S. 6, w. 1, t. 5. Podana metoda analizy rentgenologicznej karborundów, umożliwiająca określenie w nich zawartości poszczególnych modyfikacji: SiC I, SiC II, SiC III i ß-SiC.

(J. R.)

Prosta metoda określenia głębokości, na której się znajdują defekty, wykryte promieniami Roentgena. Sz. S. Maniewicz i B. W. Borszcz. Zaw. Łab. 2, 202, (1948). S. 2, r. 3. Opracowana prosta metoda i bardzo prosty przyrząd, umożliwiające określenie położenia defektu w odlewie.

(J. R.)

Zastosowanie roztworów soli ochronnych przy przygotowaniu szlifów metalograficznych. N. M. Zarubin i N. E. Kłaż. Zaw. Łab. 2, 204, (1948). S. 3, r. 15. Opracowano stosowanie roztworów soli, które na szlifach dają ochronną warstewkę, niedopuszczającą do tworzenia ognisk rdzy. Najlepsze rezultaty na żeliwie otrzymano przy zastosowaniu roztworu azotynu sodowego z dodatkiem sody.

(J. R.)

Metoda termoelektryczna określania ferrokrzemów według gatunków. P. D. Korż. Zaw. Łab. 2. 207, (1948). S. 5, r. 1, w. 2, t. 3. Zależnie od zawartości Si w stopie różne jest termoelektryczne napięcie. Przeprowadzono badania w temp. powyżej 300°. Opisano stosowany przyrząd. Przeprowadzone liczne próby wykazały możność stosowania metody, jako analizy ruchowej.

(J. R.)

Wiskozymetr zanurzalny dla określenia ciekłości szlaki w piecach martenowskich. M. Ja. Miedzyborskij i A. D. Kulenko. Zaw. Łab. 2, 211, (1948). S. 3, r. 1. Ciekłość szlaki określa się za pomocą ważenia ilości, która przeciekła w jednostkę czasu przez skalibrowany otwór przy zanurzeniu na określoną głębokość. Opisany przyrząd daje dokładniejsze dane, aniżeli wiskozymetr Hertyego.

(J. R.)

Kontrola lepkości szlak wagranowskich. Ja. A. Smoleńskij. Zaw. Łab. 2, 214, (1948). S. 2, r. 4, t. 1. Podano prosty, tani przyrząd do mierzenia lepkości. Zbadano zależność wpływu składu chemicznego i temperatury na lepkość szlaki.

(J. R.)

Metoda porównawcza określenia stopnia wrażliwości materiałów na koncentrację naprężeń wewnętrznych. Sz. S. Maniewicz. Zaw. Łab. 2, 220, (1948). S. 3, r. 1, t. 3. Opisana metoda umożliwia uszeregowanie różnych materiałów zależnie od ich wrażliwości na koncentrację naprężeń.

(J. R.)

Wpływ wielkości ziaren i granic między ziarnami na mikrotwardość i metoda jej określenia. G. Ja. Wasiliew. Zaw. Łab. 2, 223, (1948). S. 4, r. 1, w. 3, t. 2. Podano opis stosowanego przyrządu oraz szeregu przeprowadzonych doświadczeń.

(J. R.)

Metoda ustalania stopnia odporności na korozję materiałów obciążonych. I. Ja. Klinow i G. Ł. Szwarc. Zaw. Łab. 2, 228, (1948). S. 4, r. 5, w. 1, t. 2. Metale i stopy obciążone wykazują zupełnie inną odporność na korozję, aniżeli nieobciążone. Opisano stosowany przy doświadczeniach przyrząd. Przytoczono rezultaty doświadczeń.

(J. R.)

Badanie odporności wzorców ze stali węglowej o zmiennym przekroju, obciążonych na zgięcie podczas wirowania. A. W. Ochłobystin. Zaw. Łab. 2, 232, (1948). S. 4, r. 3, w. 3, t. 4. Opisano wzorce, stosowane przy doświadczeniach. Podano wyniki doświadczeń, przeprowadzonych nad wzorcami o rozmaitych promieniach.

(J. R.)

Wskaźnik (lub liczba) hydrolizy cementów. A. Rebuffat, Chim. et Ind. 59, 22, (1948). S. 8, r. 8, w. 2, t. 4. Sposób oznacz. liczby hydrolizy, nowego parametru dla cementów. Po hydrolizie pozostaje osad 2 rodz.: w postaci zeolitu i celitu. Analiza szeregu gatunków klinkru na podst. hydrolizy. Skład chem. celitu zależy od rodz. klinkru. Powstawanie zeolitu powoduje wiązanie cementu.

(M. J.)

Kontrola destylacji frakcjonowanej za pomocą mierzenia spółczynnika załamania światła. R. Raw. J. Soc. Chem. Ind. 66, 451, (1947). S. 2, w. 1. Przedyskutowano zastosowanie pomiarów spółczynnika załamania światła do kontrolowania destylacji frakcjonowanej, ze szczególnym uwzględnieniem destylacji trójskładnikowej mieszaniny alkylowanych pochodnych aniliny. Szereg otrzymanych spółczynników jest podany i omówiono czynniki, wpływające na dokładność pomiarów.

(K. T.)

V. Technologia chem. nieorganiczna.

Zastosowanie tlenków ziem rzadkich do polerowania szkła. R. W. Urie, A. W. Wylie. J. Soc. Chem. Ind. 66, 433, (1947). S. 4, r. 5, w. 1, t. 2. Opis przygotowania i własności proszków do polerowania szkła, składających się z tlenków ziem rzadkich grupy ceru. Tlenki otrzymuje się przez prażenie odpowiednich wodorotlenków, zmielenie produktu i wymywanie zanieczyszczeń oraz klasyfikację.

(K. T.)

Anodowe reakcje glinu i jego stopów w elektrolitach, kwasie siarkowym i szczawiowym. R. B. Mason i Ch. J. Glunder. Ind. Eng. Chem. 39. 1602, (1947). S. 6, w. 5, t. 4. Studia nad powstawaniem warstwy tlenku glinu na glinowej anodzie w kąpieli elektrolitycznej z kwasu siarkowego wzgl. szczawiowego. Wpływ temperatury, stężenia, mieszania, czasu, gęstości, prądu i czystości użytego glinu na jakość i trwałość utworzonej warstwy tlenku.

(Hwl)

Zmiana poglądu na budowę klinkrów. Konsekwencje w dziedzinie krzemianów. A. Rebuffat. Chim. et Ind. 59, 240, (1948). S. 7, w. 1, t. 1. Klinkier portlandzki zawiera krzemian trójwapniowy, różne glinokrzemiany wapnia i krzemożelazian wapna. Budowa klinkru zależy od rodz. minerałów i % składu surowców. Wykresy równowagi krzemianów przedst. stany graniczne przy zupełnym stopieniu. Hipoteza „hydrokrzemianów glinu" (hydrosilal) i produktów jego dehydratacji (silal). Wyjaśnienie powstawania klinkru na wykresie Kuehl-Lorentza.

(M. J.)

Rozwój przemysłu nawozów fosforowych. H. Guérin. Chim. et Ind. 59, 30, (1948). S. 7, r. 3. Zarys rozwoju przem. naw. fosf. na świecie. Wymagania co do zawartości P_2O_5. Rozwój w czasie II wojny światowej produkcji „metafosfatu" i odfluorowania naturalnych fosforytów w St. Zjedn. Podano schemat obu urządzeń.

(M. J.)

Produkcja tlenków ziem rzadkich i szczawianu toru z monacytu na skalę pół-techniczną. R. W. Urie. J. Soc. Chem. Ind. 66, 437, (1947). S. 3, r. 2. Opisane jest urządzenie fabryki na skalę pół-techniczną. Podane są również plan i opis wyposażenia, oraz metody produkcji.

(K. T.)

Zapas wody. Chem. Eng. 55, 137, (1948). S. 8, r. 9, t. 3. Omówienie czynników wpływających na ilość i jakość zapasu wody dla zakładów przemysłowych.

(K. T.)

VI. Technologia chemiczna organiczna.

Wielosiloksanowe elastomery. C. M. Doede, A. Panagrossi. Ind. Eng. Chem. 39. 1372, (1947). S. 4, w. 4, t. 1. Charakterystyczną cechą tych spolimeryzowanych związków krzemoorganicznych jest ogniwo Si — O — Si. Otrzymuje się je przez hydrolizę i następną kondensację przy pomocy tlenu i wyższej temperatury chlorowcopochodnych związków krzemoorganicznych. Związki te zwulkanizowane przypominają własnościami kauczuk, przewyższając go pod względem niewrażliwości na niskie (—65°) i wysokie (200°) temperatury, przyczepności do szkła, odporności na działanie ozonu oraz wybitnych własności izolacyjno-elektryczne. Znajdują coraz szersze zastosowanie w technice.

(Hwl)

Krzemowe masy plastyczne. Zastosowanie do powłok ochronnych i ozdobnych. J. R. Patterson. Ind. Eng. Chem. 39. 1376, (1947). S. 4, r. 5, t. 1. Wysoka mechaniczna, chemiczna i termiczna odporność tych związków, czyni je bardzo cennymi półproduktami dla wyrobu farb i lakierów. Mogą być również stosowane w połączeniu ze znanymi już masami plastycznymi. Ich rozpowszechnienie się będzie zależało od możliwości obniżenia kosztu produkcji.

(Hwl)

Synteza Fischer-Tropscha: Badanie katalizatorów kobaltowych pod ciśnieniem atmosf. R. B. Anderson, A. Krieg, B. Seligman i W. E. O'Neill. Ind. Eng. Chem. 39, 1548, (1947). S. 7, r. 1, w. 5, t. 7. Opis aparatury i metody badania katalizatorów kobaltowych oraz sposobu ich przyrządzania. Podane są wyniki uzyskane przy różnych przepływach i temperaturach i wpływ tych czynników na skład otrzymanych produktów.

(Hwl)

Wymiana jonów. Prace w skali technicznej nad uwolnieniem od soli mineralnych syropu cukrowego i melasy. E. Block i R. J. Ritchie. Ind. Eng. Chem. 39, 1581, (1947). S. 4, r. 2, t. 3. Opierając się na szeregu poprzednich prac omawiających teorie wymiany jonów, opisują autorzy swe studia nad oczyszczaniem syropu cukrowego i melasy z części mineralnych przy pomocy sztucznych żywic. Urządzenie do oczyszczania składało się z jednostki wymieniającej kationy, zawierającej szt. żywicę, która zastępuje jony Na^+, K^+, Ca^{++} i Mg^{++} jonami H^+. Wychodzący kwaśny roztwór zawierający wolne kwasy solny, siarkowy, węglowy i organiczne przechodzi do wymiennika anionów zawierającego odpowiednie szt. żywice, który absorbuje te kwasy. Większość naładowanych elektrycznie koloidów zostaje również zaadsorbowana i wychodzący roztwór jest wolny od części koloidalnych i elektrolitów. Między oba wymienniki można włączyć węgiel aktywny dla usunięcia niepożądanych woni i zabarwienia. Autorzy nie podają bliższych danych odnośnie stosowanych żywic sztucznych poza ich nazwami handlowymi (Anex, Catex, Deacidite). Regeneracja wymiennika kationowego odbywa się przez przemycie kwasem (siarkowym), anionowego przez przemycie roztworem wodorotlenku sodu, amoniaku lub węglanu sodu. Oczyszczanie syropu cukrowego od soli mineralnych da się tą drogą przeprowadzić, natomiast oczyszczanie melasy natrafia na trudności głównie z powodu zatykania się warstwy w wymienniku kleistymi substancjami.

(Hwl)

Chiny robią paliwo motorowe z oleju tungowego. Cia-Chu Chang i Shen-Wu Wan. Ind. Eng. Chem. 39, 1543, (1947). S. 6, r. 4, t. 11. Duża produkcja olejów roślinnych w Chinach i niemożność eksportowania ich z powodu blokady wojennej spowodowały opracowanie metody przeróbki ich na benzynę „roślinną" i olej dieslowy „roślinny". Metoda polega na zmydleniu olejów rośl. wapnem, przeprowadzanie kwasów tłuszczowych w węglowodory drogą crackingu mydeł i crackowanie tych węglowodorów podobnie jak w przemyśle naftowym. Otrzymaną benzynę „roślinną" mieszają dla celów pędnych z alkoholem.

(Hwl)

Krzemiany etylu. H. D. Cogan i C. A. Setterstrom. Ind. Eng. Chem. 39, 1364, (1947). S. 5, r. 2, w. 1, t 2, Działając etanolem na czterochlorek krzemu otrzymujemy trzy rodzaje krzemianow etylu, które pod wpływem wody powoli się hydrolizują do kwasów krzemowych, a te następnie rozpadają się, wydzielając bardzo drobną krzemionkę. Zastosowanie: W odlewnictwie do wyrobu form, do uszczelniania porowatych powierzchni kamieni, cegieł, betonu, (konserwacja pomników), do wyrobu stałego paliwa alkoholowego (tworzy z alkoholem żele równomiernie się spalające). Z dodatkiem pigmentu nieorganicznego oraz miki sproszkowanej jako wypełniacza dają powłoki nadzwyczaj odporne na wyższą temperaturę i gazy oraz pary chem. Dodany do lakieru nitrocelulozowego zwiększa jego przyczepność do szkła. Jako źródło czystej bardzo drobnej krzemionki, która m. i. jest stosowana jako dodatek do gumy zamiast sadzy (biała sadza).

(Hwl)

Odporność tkanin bawełnianych impregnowanych sztucznymi żywicami na działanie mikroorganizmów. W. L. White i R. G. H. Sin. Ind. Eng. Chem. 39, 1628, (1947). S. 3. r. 1, t. 2. Jako sztucznych żywic użyto mocznikowo - formalinowych i melaminowo - formalinowych w ilości 5—6.4% wag. Impregnowane tkaniny poddano działaniu pleśni (Metarrhizium Glutinosum, Aspergillus Flovipes) oraz próbie zakopania w ziemi. Ta ostatnia próba okazała się najsilniejsza: tkanina nieimpregnowana utraciła po 7 dniach przebywania w ziemi całkowitą wytrzymałość na rozciąganie. Tkanina impregnowana wykazała po 14 dniach w tych samych warunkach wytrzymałość niezmienioną.

(Hwl)

Mechanizm i teoria wulkanizacji. R. D. Stiehler i J. H. Wakelin. Ind. Eng. Chem. 39, 1647, (1947). S. 8. r. 3, t. 6. Przy pomocy badań strukturalnych promieniami Roentgena oraz badania stałych, fizycznych, określają autorzy wpływ poszczególnych parametrów na przebieg wulkanizacji oraz wyciągają wnioski teoretyczne odnośnie struktury kauczuku. Stwierdzają, że wulkanizacja wzmacnia siły międzycząstkowe gumy, plastyfikacja osłabia je.

(Hwl)

Zastosowanie taniny i pokrewnych środków do usuwania merkaptanów. J. Happel i S.P. Canley. Ind. Eng. Chem. 39, 1655, (1947). S. 5, r. 1, w. 1, t. 8. Przy wymywaniu merkaptanów z benzyny (zwłaszcza pocrackingowej) za pomocą wodnego roztworu NaOH lub KOH z dodatkiem pewnych związków organicznych (kwasów) zachodzi konieczność regenerowania tych roztworów dla powtórnego użycia. Stwierdzono, że usuwanie merkaptanów z tych roztworów przebiega najlepiej przez utlenianie ich powietrzem i przeprowadzanie w dwusiarczki nierozpuszczalne dające się oddzielić przez osadzanie. Najlepszymi katalizatorami dla procesu utleniania okazała się tanina i podobne związki.

(Hwl)

Adsorpcja azotu i pary wodnej we włóknach tekstylnych. J. W. Rowen i R. L. Blaine. Ind. Eng. Chem. 39, 1659, (1947). S. 5, w. 8, t. 4. Stwierdzono, że pewne własności powierzchniowe włókien tekstylnych mają swój odpowiednik w własnościach gotowych tkanin. W pow. pracy badano 6 znanych typów włókien: wełna, bawełna, jedwab nat., jedwab szt., nylon i jedwab octanowy. Poszczególne włókna wykazały charakterystyczne różnice. Obliczono swobodną energię adsorpcji azotu na sześciu pow. włóknach.

(Hwl)

Wpływ polimerów na współczynnik wiskozowy. H. C. Evans i D. W. Young. Ind. Eng. Chem. 39, 1676, (1947). S. 6, w. 6, t. 5. Dodatek małych ilości pewnych polimerów o wysokim ciężarze cząstkowym do olei motorowych wpływa bardzo korzystnie na ich współczynnik wiskozowy wzgl. na jego zależność od temperatury. Autorzy omawiają swe badania nad wpływem trzeciego składnika obniżającego rozpuszczalność polimeru w oleju.

(Hwl)

Chemia zachodnich sosen. Karpina sosny „ponderosa" bogatym źródłem żywicy i innych produktów ubocznych. A. B Anderson. Ind. Eng. Chem. 39, 1664, (1947). S. 4, r. 1, t 3. Karpina sosnowa wykazuje po 5-ciu latach leżenia ok. 17% części rozpuszczalnych w acetonie. Są to: kwasy żywiczne, substancje nie dające się zmydlić, estry, wolne kwasy tłuszczowe, lotne terpeny. Autor zaleca wykorzystanie karpiny jako źródła wartościowych surowców oraz dla oczyszczenia ogromnych powierzchni po ściętych lasach.

(Hwl)

Produkcja alkoholu etylowego z ropy naftowej. R. S. Aries Chim. et Ind. 59, 231, (1948). S. 5, r. 1. Prod. etanolu syntetycznego z etylenu: 1) bezp. przyłączenie cząsteczki wody do etylenu, pod ciśn. w niskich temp., wobec katalizatora, 2) wypłukiwanie etylenu z gazów, zawierających 30—100% etylenu, za pomocą stężonego H_2SO_4. Następnie hydroliza powstałego siarczanu etylu i destylacja alkoholu. Wyd. 90% alkoholu i eteru. Omówienie schematu urządzenia stosowanego w U. S. A.

(M. J.)

Zagadnienia fizyko-chemiczne polimerów syntetycznych. L. D'Or. Chim. et Ind. 59, 223, (1948). S. 8, r. 2, w. 6. t. 1. Omówienia: 1) kinetyki polireakcji (polimeryzacji i polikondensacji) zwłaszcza wpływu mechanizmu tworzenia łańcuchów, na stopień polimeryzacji i jednorodność ciężaru cząst. otrzymanych substancji; 2) zależności pewnych własności fizycznych (wytrzymałość mech., sztywność, elastyczność, plastyczność, rozpuszczalność) od budowy cząsteczki (zwłaszcza długości główn. łańcuchów, śr. cięż. cząst., „wiązań wodorowych" między grupami OH).

(M. J.)

Zagadnienie fizyko-chemiczne polimerów syntetycznych. L. D'Or. Chim. et Ind. 59, 339. (1948). S. 11, r. 6. w. 9. Przyrządy do badania fiz. chem. polimerów synt. Oznaczenie cięż. cząst. za pomocą osmometru Fuossa i Meada, wagi osmotycznej, metod optycznych (rozpraszania światła, spektroskopii). Oznaczenie podziału cięż. cząst. polimerów. Określenie sposobu łączenia się monomerów w polimery metodą analizy spektralnej. Metody badania zjawiska rozluźnienia i starzenia się elastomerów poddanych działaniom mechanicznym.

(M. J.)

Nowe środki do oczyszczania gazu z węgla. L. Fassina. Chim. et Ind. 59, 350, (1948). S. 7. Zastosowanie wodorotlenku manganu w mieszaninie z wodorotlenkiem żelaza do mas czyszczących chemicznie gaz otrzymany z destylacji węgla. Mieszanie nowego środka oczyszczającego z torfem lub trocinami celem otrzymania niskiego ciężaru wł. (0.5) masy. Zalety w porównaniu z masą Lux: łatwość reaktywowania w skrzyniach, zmniejszenie terenu na oczyszczanie chemiczne, długotrwałość działania (4 mies.) bez zmiany.

(M. J.)

Witaminowanie pokarmów w St. Zjedn. L. Genevois i J. Dufrenay. Chim. et Ind. 59, 128 (1948). S. 3, t. 4. W latach 1942—45 wprowadzono ustawowo wzbogacanie mąki w witaminę B, mleka skond. i sproszk. w wit. D i margaryny w wit. A i D, co miało bardzo dodatni wpływ na zdrowie ludności cyw. i żołnierzy.

(M. J.)

Uwagi na temat reakcyjności paliw stałych. H. Guérin. Chim. et Ind. 59, 337, (1948). S. 2, r. 1 Rozpatrując szereg publikacji na temat reakcyjności węgla i koksu, autor stwierdza, że nie tylko nie rozwiązują one tego zagadnienia, ale wprowadzają pomieszanie pojęć.

(M. J.)

Cracking katalityczny. G. Egloff. Chim. et Ind. 59, 121 (1948). S. 7. r. 4, t. 3. Za pomocą crackingu katalitycznego otrzymuje się benzynę o l. okt. 80. Autor omawia katalizatory, ich postać, stosowane temperatury i ciśnienia oraz technikę procesów stosujących katalizator stały, ruchomy i płynny. Wydajności i własności produktów.

(M. J.)

Nowy sposób produkcji metaldehydu. D. Maragliano. Chim. et Ind. 59, 37, (1948). S. 4, r. 4, w. 4. Polimeryzacja acetaldehydu na metaldehyd zachodzi w temp. poniżej 0°C. Opis doświadczeń w skali laboratoryjnej oraz schemat fabryki doświadcz. pracującej pod ciśn. zmniejszonym tak dobranym, aby temperatura wrzenia aldehydu octowego odpowiadała pożądanej temperaturze polimeryzacji. Proces jest prowadzony systemem ciągłym.

(M. J.)

Pewne aspekty suszenia i ogrzewania tkanin. III. Migracja rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej podczas procesu suszenia. J. M. Preston i J. C. Chen. J. Soc. Dyers Col. 64. 60. (1948). S. 5, r. 22. W procesie suszenia tkaniny rozpuszczalnik przenosi się z wnętrza na wolną powierzchnię częściowo bez zmiany faz, częściowo przechodząc z fazy ciekłej w gazową. W ostatnim wypadku substancja rozpuszczona zostaje osadzona lub rozproszona, jako warstewka, w określonym przekroju między powierzchniami tkaniny i może spowodować znaczne nierówności barwy i niejednostajność powierzchni. Stosując jako substancję rozpuszczoną, odpowiednio dobrany barwnik („indykator") i obserwując stopień rozproszenia i położenie warstewki podczas suszenia próbki przez konwekcję, promieniowanie podczerwone i w polu elektr. wysokiej częstotliwości, autorowie podają mechanizm suszenia tkaniny polegający na cyklu powtarzalnych zjawisk kapilarnych, zachodzących na włóknie.

(L. L.)

Polepszanie własności włókien i wybarwienia przez działanie hydrofobnych związków melamino-formaldehydowych. A. Landolt. J. Soc. Dyers Col. 64. 93, (1948). S. 6, r. 15, t. 5. Żywica metylolomelaminowa daje z wodą rodzaj emulsji, a wytrącony z niej precipitat jest powtórnie w wodzie rozpuszczalny, wykazując jedynie w pewnych stężeniach, w roztworach kwaśnych, charakter koloidu. Żywica ta zastosowana w obróbce włókien celulozowych, polepsza ich odporność na wilgoć, na

działania atmosferyczne, zmniejsza stopień pęcznienia i skurcz tkaniny. Nadto poprawia trwałość barwników na światło. Z dobrym skutkiem może być również stosowana do wyrobów wełnianych. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych takich włókien dowodzą, że żywica melaminowa przenika do wnętrza. Autor wysuwa hipotezę, że wewnątrz włókien żywica powoduje poprzeczne wiązania, przeciwdziałając w ten sposób pęcznieniu w środowisku wodnym.

(L. L.)

Nowoczesne metody bielenia włókien zwierzęcych. M. H. Wilkinson. J. Soc. Dyers Col. 64. 8, (1948). S. 6. t. 5. (Ref.) Przegląd metod bielenia wełny, jedwabiu oraz barwnych włókien zwierzęcych, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania H_2O_2. Kąpiele neutralizujące i kontrola procesu bielenia. Postępy techniczne od r. 1939. Dane charakterystyczne dla skali technicznej.

(L. L.)

Spilśnianie włókien zwierzęcych. J. Menkart i J. B. Speakman. J. Soc. Dyers Col. 64. 14, (1948). S. 5, r. 6, t. 5. Autorowie rozważają zjawiska odkształceń sprężystych, zachodzących podczas obróbki włókna wełny w różnych warunkach, w zależności od pH i temperatury środowiska, oraz podają nowy sposób przygotowania surowca dla wyrobu pilśni, polegający na nadaniu różnym odcinkom włókna, przeciwstawnych własności. Uzyskują to przez usztywnienie włókna na całej długości za pomocą roztworu octanu rtęci (0,1 m) i zmiękczenia końcówek roztworem siarczynu sodowego. Przeprowadzono doświadczenia z wełną australijską i króliczą. W wyniku otrzymuje się materiał o wielkiej zdolności spilśniania, zwiększonej wytrzymałości i trwałości.

(L. L.)

Właściwości farbiarskie wełny chlorowanej. J. Barrit i F. F. Elsworth. J. Soc. Dyers Col. 64. 19, (1948). S. 14, t. 21, r. 16. Zmiany struktury powierzchni włókna wełny w wyniku chlorowania czynią włókno bardziej dostępne przenikaniu cząsteczek barwników, co przejawia się w specyficznym zachowaniu wełny chlorowanej podczas wybarwiania: 1) więcej barwnika i szybciej idzie na wełnę chlorowaną, 2) wełna chlorow. (a) wybarwia się w warunkach, w których wełna niechlorow. (b) nie miałaby zastosowania. Tak np. na włókna (a) ciągnie wiele bezpośrednich barwników bawełnianych, nie absorbowanych przez (b), oraz pewne barwniki chromowe, które normalnie nie mogłyby być stosowane do (b). Potwierdzono współzależność między zdolnością barwienia, a budową chem. I tak sulfonowane barwniki metachromowe ciągną na włókno (a) szybciej niż na (b), gdy niesulfonowane ciągną znacznie szybciej i w tej samej mierze na oba typy wełny. Odporność na zmycie barwnika na (a) jest mniejsza niż na (b), natomiast nie znaleziono różnic w odporności na światło. Szczegółowo omówiono sposoby otrzymywania efektów jedno- i dwubarwnych w materiałach zawierających (a) i (b). Zdjęcia mikrofotogr. przekrojów włókien typu (a) i (b).

(L. L.)

Odporność masy plastycznej Silastic na wpływy starzenia. G. M. Konkle, R. R. Selfridge, P. C. Servais. Ind. Eng. Chem. 39, 1410, (1947). S. 4, r. 3, w. 3. Masy plastyczne krzemowe są odporne zarówno w niskich jak i wysokich temperaturach na czynniki wywołujące zmiany w odpowiednich związkach organicznych. Nie podlegają wpływom atmosferycznym ani działaniu węglowodorów. Odporność na wpływy termiczne jest wyższa niż w innych gumach naturalnych lub sztucznych. Z doświadczeń wynika, że odporności polimerów krzemowych na pewien rodzaj czynników nie towarzyszy wrażliwość na inne działania.

(R)

Własności poliorganosiloksanów na szkle. M. J. Hunter, M. S. Gordon, A. J. Barry, J. F. Hyde, R. D. Heidenreich. Ind. Eng. Chem. 39, 1389, (1947). S. 7, w. 9, t. 4. Obszerna praca omawiająca własności powierzchniowe poliorganosiloksanów w postaci filmów na szkle.

(R)

Pękanie opon wykonanych z buny S, w zależności od wulkanizacji i składu. A. E. Juve. Ind. Eng. Chem. 39, 1494, (1947). S. 5, w. 4, t. 9. Zbadano przyczyny pękania i zagrzewania się opon, wykonanych z buny S. Badania wykazały, że wady opon zależne są w dużej mierze od warunków wulkanizacji. Ustalono pewne formuły empiryczne pozwalające przewidzieć własności opon w zależności od warunków wulkanizacji i charakteru składników.

(R)

Dotatek gum syntetycznych dla poprawienia własności plastycznych żywic poliwinylowych. D. W. Young, R. G. Newberg, R. M. Howlett. Ind. Eng. Chem. 39, 1446, (1947). S. 7. w. 5, t. 11. Dla poprawienia własności plastycznych polimerów wysokocząsteczkowych dodawano do niedawna związki o małej drobinie. W ostatnich latach jednak opublikowano szereg prac, które omawiają polepszenie własności fizyko-chemicznych gum, przez dodatek związków o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Autorzy omawianej pracy zbadali wpływ kilku syntetycznych ciał plastycznych jak np. Perbunan 35 NS 90, Perbunan 26 NS, Perbunan 18, S 40, S-50 na własności vinylitu (będącego mieszaniną 95% chlorku winylu i 5% octanu winylu) i stwierdzili polepszenie własności fizyko-chemicznych.

(R)

VII. Różne.

Rosyjski przemysł chemiczny. K. Falk. Chem. Eng. 55, 129, (1948). S. 4, r. 7. Krótki przegląd odbudowy i rozbudowy przemysłu chemicznego w trzecim roku czwartej pięciolatki.

(K. T.)

Przyszłość IG. J. J. Christie, Chem. Eng. 55, 133, (1948). S. 1. Krótki zarys decentralizacji IG.

(K. T.)

Rozpad słynnego IG-Farben. J. J. Christie, Chem. Eng. 55, 98, (1948). S. 5, t. 3. Artykuł omawia postanowienia Sojuszniczej Rady Kontroli czterech mocarstw odnośnie rozwiązania kartelu IG poprzez łączenie poszczególnych fabryk w odrębne jednostki oraz likwidowanie innych, a przede wszystkim decentralizację sprzedaży i ośrodków dyspozycji.

(K. T.)

Wydawca: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Redaguje: Komitet Redakcyjny.

Redakcja i Administracja: Gliwice, ul. M. Strzody 23. Telefon: 39-09.

R. 13261 Państw. Byt. Z. Gr. Nr. 6 Gliwice — zam. Nr. 2320 — 1400 szt. -VII- 48.